









JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1860.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

EIN UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des ein und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

1'/4

I.

Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

Von

C. F. Schönbein in Basel.

(A. d. Sitzungsber. d. K. Bayer. Acad. d. Wissensch. zu München.)

I.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

Das merkwürdige Verhalten des Stauerstoffes zur Brenzgallussäure hat schon längst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, und musste auch mich veranlassen, dasselbe von dem Gesichtspunkte aus, auf welchen mich die Ergebnisse meiner jüngsten Untersuchungen gestellt haben, näher ins Auge zu fassen. Da die Thatsachen, zu deren Auffindung diese Arbeit geführt, nicht nur neu, sondern nach meinem Dafürhalten von nicht ganz kleinem theoretischen Interesse und mit dem hauptsächlichsten Gegenstande meiner letztjährigen Forschungen auf das Engste verknüpft sind, so erlaube ich mir, dieselben zur Kenntniss der Academie zu bringen.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

Weiter unten einlässlicher auf das Verhalten des neutralen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure zurückkommend, beschränke ich mich hier auf die vorläufige Angabe, dass diese beiden Materien völlig gleichgiltig gegen einander sind. Ganz anders das Verhalten des negativ-activen oder ozonisirten Sauerstoffes, welcher, wie man sofort sehen

wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht bloss auf die gelöste, sondern auch die feste Brenzgallussäure kräftigst oxydirend einwirkt.

Hat man die Luft eines Ballons in bekannter Weise so stark ozonisirt, dass ein in sie gehaltener feuchter Streifen Jodkaliumstärke haltigen Papieres augenblicklich tief schwarzblau sich färbt, so wird in solcher Luft ein Stück weissen Filtrirpapieres, mit concentrirter Brenzgallussäure getränkt, sofort eine violette Färbung annehmen, welche rasch tiefer wird und bald in gelbbraun übergeht. Bei längerem Verweilen in der Ozonatmosphäre wird das Papier wieder heller, um sich endlich vollkommen auszubleichen. Ist diess erfolgt, so schmeckt der Streifen stark sauer, ohne zu riechen, wie er auch das Lakmuspapier lebhaft röthet, und lässt man ihn noch länger in der ozonisirten Luft hängen, so wird er völlig geschmacklos. Selbstverständlich finden diese Veränderungen rascher oder langsamer statt, alles Uebrige sonst gleich, je nach der mehr oder minder reichlichen Beladung der Luft mit ozonisirtem Sauerstoff. In möglichst stark ozonisirter Luft erhalte ich Papierstreifen, mit concentrirtester Brenzgallussäurelösung getränkt, in 30—40 Minuten vollständig gebleicht; um aber die unter diesen Umständen gebildete Säure gänzlich zu zerstören, müssen sie längere Zeit der Einwirkung einer kräftigen Ozonatmosphäre ausgesetzt bleiben *).

In Folge dieser raschen Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes auf die Brenzgallussäure und der damit verknüpften Färbung, kann ungeleimtes und mit einer concentrirten Lösung dieser Säure getränktes Papier als sehr empfindliches Ozonreagens dienen, wie daraus abzunehmen ist, dass Streifen solchen Papieres schon deutlich eine

*) Wie das Chlor so häufig das Ozon nachahmt, so geschieht diess auch in dem vorliegenden Falle. In sehr schwach mit Chlor geschwängerter Luft zeigt ein Brenzgallussäure haltiger Papierstreifen vollkommen die gleichen Farbenveränderungen wie in ozonisirtem Sauerstoff: erst färbt er sich violett, dann gelbbraun und wird dann weiss.

violette Färbung zeigen, nachdem sie nicht länger als eine Sekunde in Luft gehalten worden, welche höchstens $\frac{1}{3000}$ ozonisirten Sauerstoffes enthält. Wie gross aber auch schon diese Empfindlichkeit an und für sich ist, so kommt sie doch derjenigen des Jodkaliumstärkepapieres nicht gleich, und ist somit letzteres immer noch als das empfindlichste und bequemste Ozonreagens zu betrachten. Im Vorbeigehen will ich bemerken, dass die Brenzgallussäurelösung sich als sympathetische Tinte gebrauchen lässt, weil eine mit ihr angefertigte trockne Schrift, nur kurze Zeit in ozonisirte Luft gehalten, erst roth- und dann braungelb wird.

Leitet man einen Strom stark ozonisirter Luft durch Brenzgallussäurelösung, so wird diese sofort gelb, bei fortgesetztem Durchströmen immer tiefer braun sich färbend, um jedoch bei hinreichend lang andauerndem Durchgange des Ozons wieder heller, zuletzt ganz farblos und merklich stark sauer zu werden. Die Flüssigkeit noch länger mit Ozon behandelt, hört endlich auch auf, sauer zu sein oder das Lakmuspapier zu röthen.

Schüttelt man in Flaschen die gelöste Brenzgallussäure mit stark ozonisirter Luft zusammen, so färbt sie sich selbstverständlich ebenfalls braun unter alsbaldigem Verschwinden des Ozons, wie diess die Geruchlosigkeit, wie auch die Unfähigkeit der geschüttelten Luft, das Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, schon sicher genug anzeigt.

Aber nicht bloss die gelöste, sondern auch die feste Brenzgallussäure wird von dem ozonisirten Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft angegriffen, wie schon daraus erhellt, dass Papierstreifen, erst mit concentrirter Säurelösung getränkt und dann getrocknet, oder Streifen geradezu mit fester Säure behaftet, in ozonisirter Luft rasch gelbbraun, dann wieder farblos und stark sauer werden.

Das Ergebniss des folgenden Versuches zeigt diese kräftige Wirksamkeit des negativ-activen Sauerstoffes in augenfälligster, ich möchte sagen zierlichster Weise. Hängt man auf einem Uhrschälchen blendend weisse Brenzgallussäure in einem Ballon auf, dessen Luft stark ozonisirt

ist und fortwährend in diesem Zustand erhalten wird, so färbt sich besagte feste Säure rasch gelb, wird allmählich feucht und zerfliesst zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, welche bei hinreichend langem Verweilen in der Ozonatmosphäre wieder farblos und stark sauer wird. Endlich verschwindet auch die Flüssigkeit und erscheint das Uhrschälchen leer, obwohl sich darauf noch Spuren einer in Wasser löslichen sauren Substanz finden, welche aber in einigen Tropfen Wassers gelöst und der weitern Einwirkung des Ozons ausgesetzt, ebenfalls (obwohl langsam) zerstört werden. Bis jetzt habe ich noch mit zu kleinen Mengen von Brenzgallussäure gearbeitet, als dass es mir möglich gewesen wäre, die Natur dieser Säure zu bestimmen, von der ich jedoch soviel mit Sicherheit angeben kann, dass sie rein sauer schmeckt, fest, der Krystallisation fähig, geruch- und farblos ist, in Wasser sich leicht löst und mit Kalkwasser einen in Salz- oder Salpetersäure löslichen Niederschlag liefert, was es sehr wahrscheinlich macht, dass die fragliche Substanz Kleesäure sei.

Aus voranstehenden Angaben ersieht man, dass die feste, wie die gelöste Brenzgallussäure schon bei gewöhnlicher Temperatur von dem ozonisirten Sauerstoff nicht nur auf das Kräftigste angegriffen, sondern sogar vollständig verbrannt wird. Ohne Zweifel entstehen bei dieser Einwirkung nacheinander verschiedenartige organische Substanzen, deren genauere Kenntniss sehr wünschenswerth wäre, und vielleicht findet es Herr von Gorup, dem wir bereits einige so lehrreiche Arbeiten über ähnliche Gegenstände verdanken, seiner Mühe werth, die fraglichen Erzeugnisse genauer zu untersuchen.

Die Thatsache, dass freier, ozonisirter Sauerstoff so kräftig auf die Brenzgallussäure einwirkt, lässt vermuthen, dass ein Gleiches auch das gebundene ⊖ thun werde und in der That lehrt die Erfahrung, dass eine Anzahl von Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne und zu denen namentlich die Oxyde der edeln Metalle gehören, die besagte Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Oxydation zu zerstören vermögen. Von diesen Oxyden im Salzzustande ist längst bekannt, dass sie durch die

Brenzgallussäure leicht reducirt werden, auch weiss man, dass die gleiche Säure die gelösten Eisenoxydsalze (für mich ist bekanntlich das Eisenoxyd $= Fe_2O_2 + \ominus$) sofort in Oxydulsalze verwandelt unter Erzeugung tiefbrauner (Humin-) Substanzen.

Setzt man farblose Brenzgallussäurelösung mit den Oxyden des Silbers, Goldes u. s. w. in Berührung, so färbt sie sich ebenfalls sofort tiefbraun unter Reduction der Oxyde. Eine ähnliche Veränderung erleidet die Säure durch gelöste freie oder an Kali gebundene Uebermangansäure unter Ausscheidung von Manganoxyd, wie auch durch gelöste Chromsäure, wobei unlösliches chromsaures Chromoxyd ausgeschieden wird. Alle diese Thatsachen beweisen somit, dass auch der in den Ozoniden gebundene negativ-active Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur die Brenzgallussäure durch Oxydation zu zerstören im Stande ist.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

Den positiv-activen Sauerstoff kennen wir bis jetzt noch nicht im freien Zustande, sondern nur in denjenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Antozonide nenne und von denen wir das Wasserstoffsuperoxyd ($HO + \oplus$) als Typus betrachten dürfen.

Die Erfahrung lehrt nun, dass die Brenzgallussäure zu wässrigem HO_2 gefügt in dieser Flüssigkeit farblos sich auflöst und beide Substanzen nicht merklich aufeinander einwirken, wie daraus zu schliessen, dass das Gemisch kaum sich färbt und in ihm nach längerem Stehen immer noch Brenzgallussäure und HO_2 sich nachweisen lässt, in welchem Verhältnisse auch beide Materien miteinander gemischt sein mögen.

Der im ozonisirten Terpentinöl vorhandene übertragbare Sauerstoff befindet sich, meinen früheren Angaben gemäss, ebenfalls im $\oplus$-Zustand, und meine Versuche zeigen, dass dieses Oel, wie reichlich es auch mit $\oplus$ beladen sein mag, die damit vermischte oder geschüttelte Brenzgallussäurelösung nicht merklich zerstört, d. h. färbt

und unter diesen Umständen auch nicht seines positiv-activen Sauerstoffes beraubt wird.

Hieraus erhellt, dass das in beiden Antozoniden enthaltene ⊕ gegen die Brenzgallussäure so gut als chemisch gleichgiltig und somit auch in diesem — wie in so manchem andern Falle sehr wesentlich verschieden von dem freien oder gebundenen ⊖ sich verhält.

Verhalten des neutralen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

In verschlossenen, mit gewöhnlichem reinen oder atmosphärischen Sauerstoff gefüllten Flaschen kann die feste Brenzgallussäure für unbestimmte Zeit aufbewahrt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, wie man schon daraus abnehmen kann, dass sie unter diesen Umständen vollkommen weiss bleibt*). Wir dürfen daher mit aller Sicherheit annehmen, dass bei gewöhnlicher Temperatur der neutrale Sauerstoff gegen unsere Säure völlig gleichgiltig sei und sie selbst nicht einmal spurweise oxydire. Anders dagegen das Verhalten von O gegen die in Wasser gelöste Säure, von welcher wohl bekannt ist, dass sie in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff sich allmählich bräunt, welche Färbung selbstverständlich auf einer langsamen Oxydation der Säure beruht.

Die Brenzgallussäure gehört somit zu der so zahlreichen Classe oxydirbarer Materien, auf welche bei gewöhnlicher Temperatur der neutrale Sauerstoff nur bei Anwesenheit von Wasser oxydirend einzuwirken vermag. Von der Annahme ausgehend, dass alle unter der Vermittelung des Wassers, scheinbar durch den neutralen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen auf eine und eben dieselbe Weise stattfinden und der bei der langsamen Verbrennung des Phosphors Platz greifende Vorgang ein typischer sei,

---

*) Ein Streifen weissen von trockener Brenzgallussäure durchdrungenen Papieres färbt sich in der freien atmosphärischen Luft allerdings nach und nach gelbbraun, was nach meinen Dafürhalten von der oxydirenden Einwirkung des in der Atmosphäre beinahe nie fehlenden Ozons herrührt, wie ja auch die Bräunung des Jodkaliums von diesem Agens verursacht wird.

musste ich es für wahrscheinlich halten, dass auch der langsamen Oxydation der wässrigen Brenzgallussäure die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe, und diese Polarisation verursacht werde einerseits durch die grosse Neigung der oxydirbaren Bestandtheile der Brenzgallussäure, mit ⊖ sich zu verbinden; andererseits durch das Bestreben des Wassers mit ⊕ Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Würde nun wirklich die Sache so sich verhalten, so müsste nicht nur die Brenzgallussäure oxydirt, sondern auch HO + ⊕ gebildet werden und nachstehende Angaben werden zeigen, dass wie das Eine, so auch das Andere geschieht.

Zum Nachweisen sehr kleiner Mengen von HO_2 in Wasser können meinen frühern Angaben gemäss die Uebermangansäure, der Jodkaliumkleister, ein Gemisch gelösten Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxydsalzes oder die Indigotinctur dienen (man sehe dies. Journ. LXXIX, 65 meine Abhandlung „Ueber die empfindlichsten Reagentien auf HO_2“). Leicht ist jedoch einzusehen, dass die Anwesenheit von noch unzersetzter Brenzgallussäure und deren braunem Oxydationserzeugnisse im Wasser die Anwendung der drei erst genannten Reagentien nicht gestattet; weil nämlich die Uebermangansäure und das Eisenoxydsalz wie durch HO_2 so auch durch die Brenzgallussäure reducirt werden, also aus der Entfärbung der durch SO_3 angesäuerten Lösung der Uebermangansäure und der Bläuung des wässrigen Gemisches von Kaliumeisencyanid und Eisenoxydsalz noch nicht auf das Vorhandensein von HO_2 geschlossen werden darf. Da ferner die wässrige Jodstärke durch gelöste Brenzgallussäure entbläut wird, so kann auch in Wasser, welches neben dieser Säure nur winzige Mengen von HO_2 enthält, Letzteres durch Jodkaliumkleister und Eisenvitriollösung nicht entdeckt werden, um so weniger, als bekanntlich die Säurelösung durch Eisenoxydulsalze gebläut wird. Es bleibt daher als Reagens auf das in der gebräunten Brenzgallussäurelösung etwa vorhandene HO_2 allein die Indigotinctur übrig, von der ich gezeigt habe, dass sie durch wässriges HO_2 nur allmählich, rasch

jedoch unter der Mitwirkung kleinster Mengen eines Eisenoxydulsalzes zerstört wird.

Es ist aber auch bei Anwendung dieses Mittels noch die Vorsicht zu gebrauchen, die an der Luft gebräunte und auf HO_2 zu prüfende Brenzgallussäurelösung erst mit etwas SO_3 anzusäuern, bevor sie mit Indigotinctur versetzt und Eisenvitriollösung zugefügt wird. Da nämlich besagte Säurelösung durch Eisenoxydulsalze sich schwarzblau färbt, so würde diese Färbung die durch HO_2 bewerkstelligte Entbläuung des gelösten Indigos verhüllen, welchem Misstande durch die Säuerung sich vorbeugen lässt, weil nach meinen Erfahrungen die Lösung der Brenzgallussäure durch die Eisenoxydulsalze nicht gebläut wird, falls sie mittelst SO_3, ClH u. s. w. auch nur schwach angesäuert ist. Unter Beobachtung des angegebenen Kunstgriffes lassen sich mit aller Sicherheit noch äusserst kleine Mengen von HO_2 in der braun gewordenen (oder auch reinen) Brenzgallussäure nachweisen.

Um eine solche Flüssigkeit zu erhalten, löse ich ein Gramm der festen Säure in einem halben Liter destillirten Wassers auf, die Lösung in einer grössern lufthaltigen Flasche unter jeweiligem Schütteln so lange stehen lassend, bis sie eine merklich stark gelbbraune Färbung angenommen. Etwa 100 Grammen der gefärbten Flüssigkeit, erst durch SO_3 etwas angesäuert, dann bis zur tiefen Grünung mit Indigotinctur vermischt, werden in zwei Hälften getheilt, von denen die eine sich selbst überlassen, die andere mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung vermischt wird. Nach wenigen Minuten schon nimmt letztere wieder ihre gelbbraune Färbung an, in Folge der stattgefundenen Zerstörung der Indigolösung, während die andere Hälfte erst im Laufe von Stunden diese Farbenveränderung erleidet.

Besagte Reactionen beweisen zur Genüge, dass die gebräunte Brenzgallussäurelösung eine oxydirende Materie enthalte und machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass dieselbe HO_2 sei. Zur Gewissheit wird diess jedoch durch die Thatsache erhoben, dass das oxydirende Vermögen unserer Säurelösung beim Schütteln mit Platinmohr,

Bleisuperoxyd u. s. w. sofort vernichtet wird; es ist jedoch kaum nöthig zu bemerken, dass die unter den erwähnten Umständen gebildeten Mengen von HO_2 äusserst gering sind.

Nachstehende Angaben werden aber zeigen, dass unter etwas veränderten Umständen bei der durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydation der wässrigen Brenzgallussäure so viel HO_2 sich bildet, dass über die Erzeugung dieses Superoxydes nicht der geringste Zweifel obwalten kann.

Es ist wohl bekannt, dass bei Anwesenheit alkalischer Substanzen: Natron u. s. w. die gelöste Brenzgallussäure durch den neutralen Sauerstoff auf das Rascheste oxydirt wird, in Folge dessen Farbenveränderungen eintreten ähnlich denen, welche sich bei der Einwirkung des freien oder gebundenen ozonisirten Sauerstoffes auf die feste oder wässrige Säure bemerklich machen; woraus wahrscheinlich wird, dass in allen diesen Fällen die Brenzgallussäure in gleicher oder ähnlicher Weise chemisch verändert werde.

Da nun obigen Angaben gemäss weder der positiv-active noch der neutrale Sauerstoff auf die besagte Säure oxydirend einzuwirken und diess nur der negativ-active zu thun vermag, so schien mir aller Grund zu der Vermuthung vorhanden zu sein, dass auch in dem vorliegenden Fall es ⊖ sei, welches die Oxydation der Brenzgallussäure bewerkstellige, d. h. dass bei Anwesenheit von Natron u. s. w. in der Säurelösung die chemische Polarisation von O in ⊖ und ⊕ zwar eben so stattfinde, wie diese schon durch die reine Säurelösung bewerkstelliget wird, nur jene ungleich rascher als diese. Wäre eine solche Vermuthung begründet, so müsste auch in dem einen — wie in dem andern Falle Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden und zwar im ersten Falle um so schneller und reichlicher, als dabei die Oxydation der Brenzgallussäure rascher als im andern Fall erfolgt. Wie man aus den nachstehenden Angaben ersehen wird, liefern die Ergebnisse meiner hierüber angestellten Versuche die bündigsten Beweise, dass während der unter dem Einflusse

des Natrons u. s. w. scheinbar durch O bewerkstelligten Zerstörung der gelösten Brenzgallussäure verhältnissmässig reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd entstehen, also auch bei dieser Oxydation, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft ⊕ zum Vorschein kommt.

Schüttelt man in einer geräumigen Flasche etwa 50 Grm. wässriger Brenzgallussäurelösung von 1 p.C. Säuregehalt, denen man etwa ein Gramm concentrirter Natronlösung beigefügt hat, mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff so lange zusammen, bis die Flüssigkeit kein Gas mehr verschluckt, so wird die hierbei erhaltene bis zur Undurchsichtigkeit tiefbraun gefärbte Lösung beim Vermischen mit verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. wieder durchsichtig und braungelb. Dieses saure Gemisch, sofort angewendet, zeigt folgende Reactionen:

1) Mit Platinmohr in Berührung gesetzt, entbindet es gewöhnliches Sauerstoffgas in augenfälligster Weise.

2) Es reducirt die Superoxyde des Bleis, Mangans, Nickels, Kobalts u. s. w. unter Bildung von Nitraten u. s. w. und lebhafter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

3) Es entfärbt augenblicklich die Lösung des Kalipermanganates unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

4) Mit Chromsäurelösung vermischt entwickelt es Sauerstoffgas unter Bildung von Chromoxydnitrat u. s. w.

5) Ein Raumtheil des sauren Gemisches mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und zwei Raumtheilen reinen Aethers geschüttelt, färbt letztern auf das Tiefste blau.

6) Es zerstört für sich allein die Indigotinctur nur nach und nach, rasch aber beim Zufügen kleiner Mengen verdünnter Eisenvitriollösung.

7) Enthält unser Gemisch nicht merklich mehr von NO_5 u. s. w. als zur Neutralisation des vorhandenen Natrons u. s. w. nöthig ist, so wird dasselbe den damit vermischten Jodkaliumstärkekleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläuen.

8) Das unter 7) erwähnte Gemisch mit der Lösung

des Natronhypochlorites u. s. w. vermengt, reducirt letzteres Salz zu Chlornatrium u. s. w. unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

9) Das gleiche Gemisch (in vollkommen neutralem Zustande) entfärbt augenblicklich die kirschrothe Lösung der eisensauren Alkalien unter Fällung von Eisenoxyd und Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

10) Das gleiche neutrale Gemisch entfärbt sofort die grüne Lösung mangansaurer Alkalien unter Fällung von Manganoxyd und Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

11) Das gleiche Gemisch fällt Berlinerblau aus der gemischten Lösung von Kaliumeisencyanid und einem Eisenoxydsalz unter merklicher Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

Wie man sieht, stellen diese Thatsachen es ausser allen Zweifel, dass in unserem Gemisch merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd enthalten sind und beweisen somit auch auf die überzeugendste Weise, dass bei der unter dem Einflusse des Natrons u. s. w. bewerkstelligten Oxydation der Brenzgallussäure positiv-activer Sauerstoff zum Vorschein kommt.

II.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur Gallusgerbsäure und Gallussäure.

Da diese beiden Substanzen schon durch ihre chemische Zusammensetzung in einer nahen Beziehung zur Brenzgallussäure stehen und überdiess auch ihr Verhalten zum Sauerstoff demjenigen der letztgenannten Säuren in manchen Punkten gleicht, namentlich darin, dass sie im festen Zustande gegen O vollkommen gleichgiltig sind, in Wasser gelöst aber für sich allein allmählich, bei Anwesenheit alkalischer Substanzen dagegen rasch unter tiefer Färbung sich oxydiren, so durfte man wohl vermuthen, dass bei diesen Oxydationen, wie bei derjenigen der Brenzgallussäure Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde und nachstehende Angaben werden zeigen, dass diess in der That auch der Fall ist.

Gallusgerbsäure. Schon v. Gorup hat gefunden, dass die wässrige Lösung dieser Säure durch den ozonisirten Sauerstoff leicht zerstört werde und aus meinen Versuchen geht hervor, dass Letzterer auch die feste Säure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, wie man hievon leicht sich überzeugen kann, wenn auf einem Uhrschälchen die reine Gerbsäure der Einwirkung stark ozonisirter Luft ausgesetzt wird. Unter diesen Umständen färbt sich die feste Säure anfänglich gelb, später gelbbraun, wird feucht, klebrig, flüssig und stark sauer (von Kleesäure) und verschwindet bei hinreichend langem Verweilen in der Ozonatmosphäre ganz und gar, so dass sie also auch gleich der Brenzgallussäure durch den ozonisirten Sauerstoff vollständig verbrannt werden kann. Aber auch das gebundene ⊖ wirkt zerstörend auf die gelöste Gallusgerbsäure ein, wie daraus erhellt, dass die Oxyde des Silbers, Goldes u. s. w. dieselbe rasch bräunen, während sie selbst reducirt werden.

Wie die Brenzgallussäure, so löst sich auch die Gerbsäure in wässrigem Wasserstoffsuperoxyd auf, ohne sich im Mindesten zu färben und nach Tagen noch lässt sich in dieser Lösung mittelst der geeigneten Reagentien sowohl die Säure als auch HO_2 nachweisen. Ebenso verhält sich die gelöste Säure zum ⊕-haltigen Terpentinöl, woraus folgt, dass der positiv-active Sauerstoff auch gegen die Gerbsäure chemisch gleichgiltig sich verhalte.

Schüttelt man etwa 50 Grm. wässriger Gerbsäurelösung von 1 p.C. Säuregehalt mit einem Gramm Natronlauge und O so lange zusammen, bis kein Gas mehr verschluckt wird, so erhält man eine tiefbraune Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit verdünnter NO_5, SO_3 u. s. w. wieder durchsichtig und braungelb wird. Dieses saure Gemisch mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und dem zweifachen Raumtheile reinen Aethers geschüttelt, färbt diese Flüssigkeit tiefblau, wie es überhaupt alle die das Wass[illegible]eroxyd kennzeichnenden Wirkungen hervorb[illegible]

[illegible] Nach meinen Versuchen wird die feste [illegible]ch merklich lebhafter als die Gerbsäure von

dem ozonisirten Sauerstoff angegriffen. Auf einem Uhrschälchen in einem Ballon aufgehangen, dessen Luft stark ozonisirt ist, färbt sich die Gallussäure bald gelb, aber nie braun, wird bald feucht, stark sauer, farblos und verschwindet endlich ganz. Ehe diess geschieht bilden sich weisse Kryställchen von Kleesäure.

Die Oxyde des Silbers u. s. w. zerstören die gelöste Säure wenigstens ebenso leicht als die Gerbsäure und natürlich ebenfalls unter Erzeugung braungelber Substanzen. Wie die Gerbsäure kann auch die Gallussäure längere Zeit mit dem Wasserstoffsuperoxyd zusammen bestehen, ohne merklich zersetzt zu werden, woraus erhellt, dass ⊕ auch gegen diese Säure chemisch gleichgiltig ist.

50 Grm. Gallussäure-Lösung von 1 p.C. Säuregehalt mit einem Gramm Natronlauge und O so lange zusammengeschüttelt, bis kein Gas mehr aufgenommen wird, liefert eine Flüssigkeit, welche mit SO_3 angesäuert gerade so sich verhält, wie die in gleicher Weise behandelte Gerbsäurelösung: sie färbt bei Anwesenheit gelöster Chromsäure den Aether blau, entfärbt die Kalipermanganatlösung unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases u. s. w.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass in ihren Beziehungen zum Sauerstoffe die drei besprochenen Säuren eine grosse Uebereinstimmung miteinander zeigen: Der neutrale wie der positiv-active Sauerstoff ist gegen sie gleichgiltig, während der negativ-active sie selbst in ihrem festen Zustande durch Oxydation zerstört; O wirkt nur bei Anwesenheit von Wasser oxydirend auf die Säuren ein unter Erzeugung von HO_2, welche Wirkung durch die Gegenwart alkalischer Substanzen bedeutend gesteigert wird und man kann sagen, dass bezüglich der erwähnten Verhältnisse die Brenzgallussäure hauptsächlich durch ihre grössere Oxydirbarkeit von ihren Muttersäuren sich unterscheidet. Obwohl ich die übrigen Gerbsäuren und ihre Abkömmlinge noch nicht untersucht habe, so zweifle ich doch kaum daran, dass sie ähnlich ihren Vorbildern, der Gallusgerbsäure, Gallussäure und Brenzgallussäure, sich verhalten und namentlich ihre alkalisirten wässrigen Lösungen mit O behandelt, Wasserstoffsuperoxyd erzeugen

werden. Die Ergebnisse einiger mit der Catechugerbsäure angestellten Versuche berechtigen mich jetzt schon mit grosser Bestimmtheit zu sagen, dass sie sich wie die Gallusgerbsäure verhält.

Wie man leicht einsieht, gewinnt nun diese so zahlreiche Gruppe organischer Stubstanzen ein neues und allgemein theoretisches Interesse, weil sie wie dazu gemacht ist, uns ziemlich weit gehende und überraschende Aufschlüsse über die langsame, scheinbar durch den neutralen Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers bewerkstelligte Oxydation der organischen Materien überhaupt, namentlich aber auch über den grossartigen chemischen Vorgang der Verwesung zu geben und ich werde wohl kaum zu sagen brauchen, dass ich die oben mitgetheilten Thatsachen keineswegs zu Ungunsten der früher von mir ausgesprochenen Vermuthung deute, gemäss welcher bei allen Oxydationen, die durch O nur unter der Mithilfe von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelliget werden können, HO_2 sich bilde und der erste hierbei stattfindende Vorgang in der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes bestehe.

In der That nachdem uns nun so zahlreiche Fälle vorliegen, welche ausser Zweifel stellen, dass bei derartigen Oxydationen organischer und unorganischer Materien Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, so dürfen wir wohl kaum mehr daran zweifeln, dass uns die langsame Verbrennung des Phosphors das Vorbild aller langsamen Oxydationen darbiete, welche in der feuchten atmosphärischen Luft fortwährend stattfinden. Diese schon vor 16 Jahren von mir ausgesprochene Ansicht ist der Muttergedanke gewesen, von welchem ich mich bei allen meinen seitherigen Untersuchungen über den Sauerstoff leiten liess und ich bedaure es nicht, diess gethan zu haben.

III.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur wässrigen Lösung des mit Alkalien vergesellschafteten reducirten Indigos.

Die von mir schon oft behandelte und auch in den voranstehenden Aufsätzen besprochene Frage: ob der ge-

wöhnliche Sauerstoff als solcher irgend eine oxydirende Wirkung hervorbringe, oder ob, wie ich dafür halte, jeder scheinbar durch O bewerkstelligten Oxydation die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe, ist bei dem heutigen Stande unseres chemischen Wissens keineswegs mehr als eine müssige anzusehen und mir wenigstens erscheint ihre Beantwortung als eine Aufgabe, welche an Wichtigkeit für die theoretische Chemie keiner andern nachsteht. Meine letztjährige und namentlich die oben mitgetheilten Arbeiten drehen sich um diese Frage als ihren Angelpunkt und sind als eben so viele Versuche anzusehen, dieselbe auf experimentellem Wege zu beantworten.

Ich bin nun zwar allerdings der Ansicht, dass die bekannten Thatsachen, deren nicht wenige sind, entschieden zu Gunsten meiner Betrachtungsweise sprechen, aber ich gebe auch gerne zu, dass eine überwältigende Zahl thatsächlicher Beweise vorliegen muss, bevor von der chemischen Welt verlangt werden kann: sie soll eine Annahme als festgestellten Erfahrungssatz anerkennen, welche von ihren bisherigen Vorstellungen so stark abweicht, und der bei ihr so übelbeleumundeten Naturphilosophie abgeborgt zu sein scheint. Im Nachstehenden will ich nun noch einige Thatsachen mittheilen, die, wie ungewöhnlich sie auch sein mögen, nach meinem Dafürhalten in naher Beziehung zu der oben gestellten Frage stehen und mir eine klare Antwort auf dieselbe zu enthalten scheinen.

Es dürfte wohl wenige Materien geben, die an Oxydirbarkeit dem in Wasser gelösten und mit einem Alkali verbundenen reducirten Indigo gleich kämen, in welcher Hinsicht er wohl am besten mit der alkalisirten wässrigen Brenzgallussäure verglichen werden könnte. Und wenn es einen Fall giebt, wo der gewöhnliche Sauerstoff als solcher die Oxydation eines Körpers zu vollbringen scheint, so ist es eben diejenige des reducirten Indigos. Dennoch aber glaube ich den thatsächlichen Beweis führen zu können, dass selbst diese Oxydation nicht durch unverändertes O zu Stande gebracht werde und auch ihr die chemi-

sche Polarisation dieses Elementes vorausgehe. Nach meinem Ermessen wäre dieser Beweis geleistet, wenn nachgewiesen werden könnte, dass bei der besagten Oxydation Wasserstoffsuperoxyd gebildet würde, d. h. ⊕ zum Vorschein käme.

Wird die tiefbraungelbe wässrige Lösung des mit Natron verbundenen Indigoweiss in einer geräumigen Flasche mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas so lange geschüttelt, bis aller Indigo ausgefällt ist und trennt man den blauen Farbstoff durch Filtration von der Flüssigkeit ab, so erscheint diese etwas gelb gefärbt und scheidet, angesäuert durch verdünnte NO_5, SO_3 u. s. w. gewöhnlich noch Spuren von Indigo aus, wodurch sie schwach gebläut wird. Die saure nochmals filtrirte Flüssigkeit zeigt folgende Reactionen.

1) Mit Platinmohr in Berührung gesetzt, entbindet sie in noch merklicher Menge gewöhnliches Sauerstoffgas, dadurch ihre unten beschriebenen oxydirenden und reducirenden Eigenschaften verlierend.

2) Sie entfärbt die Kalipermanganatlösung augenblicklich unter noch merkbarer Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

3) Sie reducirt die Superoxyde des Bleies, Manganes u. s. w. unter Bildung von Nitraten u. s. w. und wahrnehmbarer Gasentbindung.

4) Mit einiger verdünnter Chromsäurelösung vermischt färbt sie anfangs sich bläulich und fängt dann an, Sauerstoffbläschen zu entwickeln unter Bildung von Chromoxydnitrat u. s. w.

5) Mit einiger Chromsäurelösung vermischt und einem gleichen Raumtheile reinen Aethers geschüttelt, färbt sie letztern tief lasurblau.

6) Durch Indigolösung etwas gebläut, entfärbt sie sich nur allmählich, rasch dagegen beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

7) Das saure Gemisch genau neutralisirt, bläut den verdünnten Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste.

8) Die gleiche neutralisirte Flüssigkeit fällt aus dem braunen Gemisch gelösten Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxydsalzes Berlinerblau.

Aus diesen Thatsachen geht mit Gewissheit hervor, dass in der besprochenen Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist und sie beweisen somit in genügendster Weise, dass auch bei der scheinbar durch den neutralen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydation des reducirten Indigos ⊕ zum Vorschein kommt, was nicht geschehen dürfte, wenn der gewöhnliche Sauerstoff als solcher seine oxydirenden Wirkungen auf das Indigoweiss hervorbrächte und nicht vorher diejenige Zustandsveränderung erleiden würde, welche ich „chemische Polarisation" nenne. Allerdings ist die Menge des unter den erwähnten Umständen gebildeten Wasserstoffsuperoxydes verhältnissmässig klein, jedoch mehr als gross genug, um das Vorhandensein dieses Antozonides noch auf das Augenfälligste daran nachweisen zu können, und wie in so manchem andern — so auch in dem vorliegenden Fall ist das „Was" vorerst wichtiger, als das „Wie viel"; denn in der That hätte man in unserer Flüssigkeit alles Andere, nur kein Wasserstoffsuperoxyd erwarten sollen und sicherlich wäre auch mir nicht eingefallen, Solches darin zu suchen, würde mich meine Polarisationshypothese nicht dazu bestimmt haben. An derartige Thatsachen, welche uns ihrer Ausserordentlichkeit halber jetzt noch so stark überraschen müssen, werden wir uns indessen bald gewöhnt haben; denn ich zweifle keinen Augenblick, dass ihnen viele Andere ähnlicher Art auf dem Fusse folgen werden. Ja ich könnte heute schon der Academie mehr als eine solche mittheilen, wenn ich es wagen dürfte, die Geduld meiner Herren Collegen noch länger in Anspruch zu nehmen.

Ich kann jedoch diese Mittheilung nicht schliessen, ohne noch einige Angaben über das Verhalten des Sauerstoffes im allgemeinen und insbesondere über dasjenige des Wasserstoffsuperoxydes zum reducirten Indigo zu machen.

Schon die Thatsache, dass während der scheinbar durch O bewerkstelligten Oxydation des an Natron gebun-

denen Indigoweiss HO_2 sich bildet, giebt der Vermuthung Raum, dass beide Substanzen gleichgiltig zu einander sich verhalten, d. h. das ⊕ von HO_2 als solches den reducirten Indigo nicht zu oxydiren vermöge, weil sonst die Bildung des Superoxydes unbegreiflich wäre und nachstehende Angaben werden zeigen, wie es sich hiemit verhalte.

1) Das nach der Berzelius'schen Vorschrift bereitete Indigoweiss mit wässrigem HO_2 vermischt, bläut sich nicht merklich, wie auch die vom Chromogen wieder getrennte Flüssigkeit noch alle Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes zeigt*).

2) Die in Wasser gelöste Verbindung des Indigoweiss mit Natron zu SO_3-haltigem HO_2 gefügt, liefert einen Niederschlag nicht tiefer gefärbt, als derjenige, welchen sie mit reinem schwefelsäurehaltigen Wasser giebt und auch in diesem Fall enthält die vom reducirten Indigo abfiltrirte Flüssigkeit noch ihr HO_2.

3) Indigoweiss in HCl-, NO_5- oder SO_3-haltigem Wasser vertheilt und mit Baryumsuperoxyd zusammengebracht, färbt sich nicht tiefer und es enthält die abfiltrirte Flüssigkeit ebenfalls HO_2.

Diese Thatsachen scheinen mir so gut als gewiss zu machen, dass das ⊕ der Antozonide als solches gegen das Indigoweiss ebenso gleichgiltig wie gegen die Brenzgallussäure u. s. w. sich verhalte. Nicht so das in den Ozoniden gebundene ⊖.

Das in SO_3-haltigem Wasser vertheilte Indigoweiss mit Uebermangansäurelösung zusammengebracht, färbt sich augenblicklich tiefblau unter Bildung von Manganoxydulsulfat. Die Superoxyde des Bleis, Kobalts, Nickels u. s. w.

---

*) Da aus uns noch völlig unbekannten Ursachen HO+⊕ schon für sich allein nach und nach in HO und O zerfällt und eine solche Zersetzung auch dann stattfindet, wenn das Superoxyd mit dem Indigoweiss in Berührung steht, so sieht man leicht ein, dass Letzteres unter solchen Umständen allmählich aus dem gleichen Grunde sich bläuen muss, wesshalb es diess an dem atmosphärischen O thut. Es darf somit jene Bläuung nicht unmittelbar dem ⊕ von HO_2 zugeschrieben werden.

verwandeln das Chromogen sofort in Indigoblau unter Bildung von Bleioxydsulfat u. s. w. Ebenso wirken die eisensauren und unterchlorichtsauren Salze, wobei jene zu Oxydulsalzen, diese zu Chlormetallen reducirt werden. Dass Chlor und Brom, die ich bekanntlich ebenfalls für Ozonide halte, wie die vorhin erwähnten Sauerstoffverbindungen gegen das Indigoweiss sich verhalten, bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung. Es ist wohl bekannt, dass das in gesäuertem Wasser befindliche Indigoweiss durch gewöhnliche Luft nur nach und nach vollständig zu Indigoblau oxydirt wird, während nach meinen Erfahrungen diese Oxydation in ozonisirter Luft rasch stattfindet, woraus erhellt, dass das freie wie das gebundene ⊖ zum Indigoweiss sich verhält.

Was den trockenen neutralen Sauerstoff betrifft, so lehren Berzelius' Angaben, dass derselbe bei gewöhnlicher Temperatur den ebenfalls wasserfreien reducirten Indigo unoxydirt lässt. Aus den angeführten Thatsachen dürfte daher wohl der Schluss gezogen werden, dass das Verhalten des neutralen, positiv-activen und negativ-activen Sauerstoffes zum reducirten Indigo demjenigen zur Brenzgallussäure u. s. w. gleich sei, d. h. dass weder O noch ⊕ als solche das Indigoweiss zu oxydiren vermögen und nur dem ⊖ diese Wirksamkeit zukomme.

Schon längst habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Indigoblau die Hälfte seines Sauerstoffes so enthalte, wie das blaue Guajakharz, die Uebermangansäure, das Bleisuperoxyd, das Eisenoxyd u. s. w. einen Theil des Ihrigen, d. h. im ⊖-Zustande und die oben erwähnten Thatsachen, namentlich aber die Umstände, unter welchen das Indigoblau reducirt wird, sprechen nach meinem Dafürhalten zu Gunsten dieser Ansicht.

Berzelius verglich das Indigoblau mit dem Wasserstoffsuperoxyd, ich halte dasselbe wie das blaue Guajakharz für ein organisches Ozonid, und was das mit einem Alkali vergesellschaftete Indigoweiss betrifft, so muss ich es von meinem jetzigen Standpunkte aus als diejenige Materie betrachten, welche unter allen bis jetzt bekannt gewordenen Körpern schon bei gewöhnlicher Temperatur

das stärkste Vermögen besitzt, den neutralen Sauerstoff chemisch zu polarisiren, daher als eine der theoretisch interessantesten Substanzen, die es giebt.

Dass das Indigoweiss, der jetzt allgemein herrschenden Ansicht gemäss, gewasserstofftes Indigoblau sei, habe ich von jeher für ausnehmend unwahrscheinlich gehalten und die neuesten Ergebnisse meiner Versuche über diese merkwürdige Materie konnten mich nur in der Ueberzeugung bestärken, dass die von Berzelius und Liebig aufgestellte Ansicht vor der Döbereiner'schen Hypothese entschieden den Vorzug verdiene.

II.
Ueber den Ozon-Wasserstoff und Ozon-Sauerstoff.

Von

H. Osann.

(Fortsetzung früher über diesen Gegenstand mitgetheilter Aufsätze.)

In Betreff meiner Untersuchung über den Ozon-Wasserstoff ist die Vermuthung ausgesprochen worden, die grössere reducirende Kraft desselben im Vergleich zu der des gewöhnlichen Wasserstoffgases könne von einer der niederen Oxydationsstufen des Schwefels herrühren, welche diesem Gase möglicherweise beigemengt sei. Es wird hierbei angenommen, das elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoffgas reducire die in der verdünnten Schwefelsäure enthaltene Schwefelsäure auf eine der niederen Schwefelsäuren, diese mische sich dem sich entwickelten Wasserstoffgas bei und ihr sei die grössere reducirende Kraft dieses Gases beizumessen.

Hiergegen lässt sich nun sogleich einwenden, dass, wenn dem so wäre, hierin ein Beweis liege, dass der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff eine grössere

reducirende Kraft besitzt, da dem gewöhnlichen diese Eigenschaft nicht zukommt. — Ferner spricht folgender von mir angestellter Versuch dagegen. Ich leitete über eine Stunde lang Ozonwasserstoffgas durch ein Reagensgläschen, welches zur Hälfte mit Wasser angefüllt war. Ich konnte jedoch nach dieser Zeit keine saure Reaction des Wassers bemerken. Diess hätte aber der Fall sein müssen, wenn dem Gase eine der niedern Säuren des Schwefels beigemengt gewesen wäre. — Es ist hierbei ferner nicht zu übersehen, dass Schwefelsäure kein Elektrolyt ist, dass daher ein Zusatz derselben zum Wasser nur dadurch wirkt, dass er die Flüssigkeit leitender macht, während sie selbst nicht zersetzt wird.

Ich habe mich nun aus folgenden zwei Gründen veranlasst gesehen, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen und experimentell weiter zu führen. — Erstlich habe ich nichts unterlassen wollen, was meinen Versuchen die gehörige Gewährleistung geben könne und zweitens war es mir von besonderer Wichtigkeit, zu erfahren, in welchem Verhältniss das zur Reduction verwendete Wasserstoffgas zum reducirten Silber stehe. Es wurde nun bei Anstellung der Versuche auf folgende Weise verfahren. Nordhäuser Schwefelsäure wurde in einer Retorte, in welcher ein zusammengewickelter Platindrath eingelegt war, destillirt, das zuerst Uebergegangene wurde beseitiget, das zweite Destillat wurde im Verhältniss von 1 : 6 mit Wasser gemischt. Nachdem die Flüssigkeit die Temperatur von 25° R. angenommen hatte, wurde sie durch den Strom zersetzt. Der Apparat, mit welchem die Zersetzung vorgenommen wurde, hatte folgende Einrichtung. Ein Glascylinder von 1″ Durchmesser und 6″ Länge ist oben mit einem eingekitteten Stöpsel versehen, in welchem eine gebogene gläserne S Röhre steckt, um das sich entwickelnde Gas weiter zu leiten. In demselben ist ferner ein Platinstreifen von 4½″ Länge und ½″ Breite eingekittet, welcher zur negativen Elektrode dient. Die Röhre wird in einen Glascylinder gethan, in welchem die verdünnte Schwefelsäure sich befindet. In diese Flüssigkeit endet ein dicker Platindraht, der zur positiven Elektrode benutzt wird. Es

ist der schon früher von mir zu demselben Zweck gebrauchte Apparat. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas wurde über destillirtes Wasser in einer Wanne von Porcellan in einer hohlen Glaskugel aufgefangen, von da wurde es in dieser Kugel in eine Wanne von Glas, ebenfalls gefüllt mit destillirtem Wasser, gebracht und durch Umkehren unter demselben in eine Cubikcentimeter-Röhre geleitet. Auf diese Weise wurde das Gas zwei Mal mit destillirtem Wasser gewaschen. Als die Röhre fast ganz mit Gas angefüllt war, wurde ein vierseitiges oben offenes Glas gefüllt mit destillirtem Wasser, in die Wanne gebracht und der Glasröhre untergeschoben. Hierauf wurde sie mit diesem Glase herausgenommen und das Gasvolumen gemessen. Als diess geschehen war, wurde mittelst eines Mundsaugers das Wasser aus dem Gläschen fast bis auf den Boden ausgesaugt und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hineingegossen.

Diese Auflösung wurde erhalten durch Mischung von 18 Grm. krystallisirtem salpetersauren Silberoxyd, mit 70 Grm. Wasser. So blieb die Glasröhre mit der salpetersauren Silberauflösung 6 Tage lang stehen. Gleich am anderen Tag bemerkte man auf der Oberfläche der Flüssigkeit einen Spiegel von metallischem Silber. — Während der 6 Tage wurde die Flüssigkeit mittelst der Röhre sehr oft hin und her bewegt, damit das Gas gehörig mit der Lösung in Berührung kam. — Nach dieser Zeit wurde das Gasvolumen gemessen und das ausgeschiedene Silber auf ein gewogenes schwedisches Filterpapier gebracht. Es wurde gehörig ausgewaschen, das Filter wurde mit dem Silber verascht, das Ganze hierauf gewogen und das Gewicht der Asche abgezogen. — Mit der nach der Filtration des Silbers erhaltenen Flüssigkeit wurde folgendermaassen verfahren. — Angenommen, das Wasserstoffgas habe eine geringe Menge einer der niederen Schwefelsäuren enthalten, so musste diese sich auf Kosten des Sauerstoffs des Silberoxyds oxydiren und in eine höhere Oxydationsstufe des Schwefels, die möglicherweise Schwefelsäure selbst sein konnte, übergehen. Diese musste nun im Filtrat vorhanden sein. Dasselbe wurde mit concentrirter

Salpetersäure versetzt und bis zur Hälfte eingedampft. Hierauf wurde salpetersaurer Baryt zugesetzt. Nach der Behandlung mit Salpetersäure musste die etwa in der Flüssigkeit befindliche Säure des Schwefels zu Schwefelsäure verwandelt worden sein und musste sich durch den Zusatz von obigem Barytsalz nachweisen lassen. Es erfolgte jedoch nicht der geringste Niederschlag. Ich habe diesen Versuch dreimal mit demselben Erfolg wiederholt. — Hinsichtlich der Reduction der Beobachtungen wurde so verfahren, dass vermittelst des Psychrometers die Spannung des Wasserdunstes in der Atmosphäre bestimmt wurde. Das Gas in der Röhre wurde für die gegebene Temperatur als völlig mit Wasserdunst gesättigt angenommen. Die Reduction geschah nach der von Regnault verbesserten Formel. — In Folgendem sind die Ergebnisse meiner Versuche zusammengestellt.

1. Vers. Volumen des Gases 237,2 C.C. bei 749,1 Mm. Druck. Nassthermometer des Psychrometers 14,3° C. und Trockenthermometer 19,3° C. Diess reducirt auf 760 Mm. und 0° giebt 216,12 C.C.

Sechs Tage später, nachdem sich Silber abgeschieden hatte, betrug das Gasvolumen 230 C.C. bei 755,2 Mm. Druck. Nassthermometer 15,7° C. Trockenthermometer 19,2°. Diess reducirt auf 760 Mm. und 0° giebt 211,98 C.C. Um sicher zu sein, dass bereits die Grenze der Absorption erreicht sei, wurde nach 24 Stunden von Neuem das Gasvolumen gemessen. Ich erhielt jetzt 232 C.C. bei 754,6 Mm. Druck. Nassthermometer 17,2° C. Trockenthermometer 21,7° C. Diess berechnet auf 760 Mm. Druck und 0° Temperatur giebt 211,83 C.C. — Diess vom vorhergehenden Ergebniss abgezogen giebt 0,15 C.C., eine Differenz, die so gering ist, dass sie als innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler gelegen anzusehen ist. — Ziehen wir 211,83 von 216,12 ab, so erhalten wir 4,29. Diess giebt procentig für die Menge des absorbirten Wasserstoffgases 1,98. Die Menge des reducirten Silbers betrug 0,0625. Diess giebt auf 100 C.C. Wasserstoffgas 1,45 Silber.

2. Vers. Bei diesem Versuche wurde eine Maassröhre

von grösserem Rauminhalt genommen. Eine Abtheilung derselben entsprach 4 C.C.

Das Gasvolumen war 87, bei 750,9 Mm. Druck. Nassthermometer 11,8° C. Trockenthermometer 16,3° C. Diess reducirt auf 760 Mm. Druck und 0° Temperatur giebt 80,74.

Nach 6 Tagen betrug das Volumen 86,9 bei 746,9 Mm. Druck. Nassthermometer 14,2°, Trockenthermometer 18,1°. Diess giebt reducirt 79,59. Die Differenz beträgt 1,15 und diess 4 Mal genommen 4,60. Procentig berechnet 1,42. Das ausgeschiedene Silber wog 0,0526. Diess giebt auf 100 Wasserstoffgas 1,14.

3. Vers. Bei diesem und den folgenden Versuchen wurde wieder die zuerst angewendete Cubikcentimeter-Röhre gebraucht; das Gasvolumen betrug 245 C.C. bei 751,2 Mm. Druck. Nassthermometer 15,0°, Trockenthermometer 21,0°. Reducirt 222,13 C.C.

Nach 6 Tagen war das Gasvolumen 240 C.C. bei 746,9 Mm. Druck. Nassthermometer 15,3°, Trockenthermometer 19,6°. Diess giebt reducirt auf 760 Mm. und 0° Temperatur 218,05. Die Differenz zwischen diesem und dem obigen Ergebniss beträgt 4,08. Procentig berechnet 1,83. — Die Silbermenge betrug 0,0674. Diess auf 100 berechnet giebt 1,65.

Bei folgenden zwei Versuchen wurde eine bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gesättigte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser angewendet. Es geschah diess, um der Einwendung zu begegnen, dass bei den vorhergehenden Versuchen die Lösung nicht concentrirt genug gewesen sei.

4. Vers. Gasvolumen 242 C.C. bei 752,5 Mm. Druck. Nassthermometer 18,3° C., Trockenthermometer 14,0° (?) C. Diess giebt reducirt 218,75 C.C.

Nach 6 Tagen war das Gasvolumen 225,5 C.C. bei 752,3 Mm. Nassthermometer 15,2° C., Trockenthermometer 19,2° C. Diess giebt reducirt 211,36. Die Differenz mit vorhergehendem Versuch ist 7,39. Diess giebt procentig berechnet 3,37 C.C.

Die Silbermenge betrug 0,0903 Grm. Diess giebt für 100 C.C. Wasserstoffgas berechnet 1,22.

5. Vers. Gasvolumen 242,5 bei 755,0 Mm. Druck. Nassthermometer 15,5° C., Trockenthermometer 19,6° C. Diess reducirt giebt 223,72 C.C.

Nach 6 Tagen wurde das Gasvolumen gemessen. Es betrug 232,7 bei 755,0 Mm. Nassthermometer 13,1° C., Trockenthermometer 17,3°. Diess reducirt giebt 215,84 C.C.

Um mich sicher zu stellen, dass mit diesem Versuch die Grenze der Absorption erreicht sei, wurde das Gas noch 3 Tage lang in der Röhre mit der salpetersauren Silberoxydlösung in Berührung gelassen. Während dieser Zeit wurde öfters die Röhre in der Flüssigkeit hin und her bewegt, um das Gas mit der Lösung gehörig in Berührung zu bringen. Das Ergebniss nach dieser Zeit war 232 C.C. bei 750,9 Mm. Druck. Nassthermometer 17,3°, Trockenthermometer 21,3°. Diess reducirt giebt 216,15. Diese Zahl kann mit dem drei Tage vorher erhaltenen Ergebniss, nämlich 215,84, als übereinstimmend angesehen werden.

Und da das Gasvolumen sogar etwas mehr beträgt als im vorhergehenden Versuch, so leuchtet ein, dass im vorigen Versuch die Grenze der Absorption erreicht war. Nehmen wir daher 215,84 als die richtige Zahl an, so erhalten wir zur Differenz die Zahl 7,88. Diess giebt procentig 3,15, übereinstimmend mit dem Versuch 4. Die Menge des ausgeschiedenen Silbers betrug 0,1429. Diess giebt gegen 100 C.C. 1,80.

Stellen wir jetzt die Ergebnisse zusammen, so erhalten wir für die drei ersten Versuche, bei welchen eine Silbersalzlösung in dem Verhältniss von 18 Grm. Salz auf 70 Grm. Wasser angewendet wurde, folgende Zahlenwerthe:

Verminderung des Gasvolumens in 6 Tagen in Procenten ausgedrückt.	Reducirtes Silber proc. berechnet für die Menge des verbrauchten Ozon-Wasserstoffgases.
1. Vers. 1,98	1. Vers. 1,45
2. „ 1,42	2. „ 1,14
3. „ 1,83	3. „ 1,65

Bei Anwendung einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Silbersalzlösung:

4. Vers. 3,32	4. Vers. 1,22
5. „ 3,52	5. „ 1,80

Auf 100 C.C. Ozonwasserstoffgas kämen daher durchschnittlich 1,43 reducirtes Silber. Es war mir nun sehr bemerkenswerth zu berechnen, wie die erhaltenen Werthe mit den Atomgewichten des Wasserstoffs und des Silbers zusammen stimmen würden. — Sollte nämlich der Ozonwasserstoff eine blosse Modification des gewöhnlichen sein, so leuchtet ein, dass keine Verschiedenheit in den Atomgewichten anzunehmen ist. Sollte aber eine Verschiedenheit stattfinden, so würde dieser Umstand zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass der gewöhnliche und der Ozonwasserstoff als zwei verschiedene Stoffe anzusehen seien. Diese Frage lässt sich nun sehr leicht durch folgende Rechnung entscheiden. — Ein Cubikcentimeter Wasserstoffgas wiegt 0,000088 Grm., demnach wiegen 100 C.C. 0,0088. Wir können nun folgende Proportion ansetzen: Es verhält sich die Menge des ausgeschiedenen Silbers zu dem Gewicht des Wasserstoffs, wie das Atomgewicht des Silbers zu dem des Wasserstoffs. Ist nun das Atomgewicht des Ozonwasserstoffs nicht verschieden von dem des gewöhnlichen Wasserstoffs, so muss man für das vierte Glied der Proportion entweder Eins oder doch eine Zahl bekommen, welche sich dieser sehr nähert. Rechnen wir hiernach: $1{,}43 : 0{,}0088 = 108 : x$, so erhalten wir für x die Zahl 0,66. Diess ist aber genau $\frac{2}{3}$ des Atomgewichts des Wasserstoffs. Die Zahl 0,66 weicht zu sehr von 1 ab, als dass angenommen werden könne, die Verschiedenheit werde durch einen Beobachtungsfehler begründet. Diess Ergebniss hat mich auf meine frühere Ansicht zurückgebracht, wonach auch dem Ozonsauerstoff ein besonderes Atomgewicht zukommen würde. Ich habe in meinen Aufsatz (numerische Bestimmungen hinsichtlich des Ozonwasserstoffs und Ozonsauerstoffs, dies. Journ. LXXVIII, 93) auf Grund der Versuche von Andrews, nach welchen keine Verschiedenheit in den Gewichten des gewöhnlichen Sauerstoffgases und des Ozonsauerstoffgases stattfinden soll, meine früheren Versuche einer anderen Berechnungsweise unterworfen und hierdurch Ergebnisse erhalten, welche sich denen Andrews nähern. — Nachdem ich aber vorliegende Ergebnisse in Betreff des Ozonwasser-

stoffs erhalten hatte, bin ich zu meiner früheren Ansicht zurückgekehrt und halte es für sehr wahrscheinlich, dass dem Ozonsauerstoff ein besonderes Atomgewicht zuzurechnen sei.

Der Gegenstand meiner früheren Untersuchung war der gelbe Körper, den man erhält, wenn man Ozonsauerstoffgas durch eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge leitet, oder wenn man dieselbe Flüssigkeit mittelst Platinelektroden durch den Strom zersetzt. Es setzt sich an der negativen Elektrode metallisches Blei ab, hingegen an der positiven der eben erwähnte gelbe Körper. — Dieser Körper charakterisirt sich schon dadurch als eine Ozonverbindung, dass er weingeistige Guajaktinctur bläut. Die einfachste Auffassung, welche man über diesen Körper haben kann, ist, dass er eine Verbindung von Bleioxyd mit Ozonsauerstoff sei. Nehmen wir diess an und sehen zu, welches Atomgewicht sich ergeben wird.

1) Analyse des Ozon-Bleioxyds, welches dadurch erhalten wurde, dass man Ozon-Sauerstoffgas durch eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge leitete. Ich habe zwei Analysen desselben gemacht. Nach der ersten besteht es aus

89,39 Blei und 10,62 Sauerstoff,

nach der zweiten aus

89,67 Blei und 10,33 Sauerstoff.

Nehmen wir das Mittel aus beiden, so erhalten wir 89,52 Blei und 10,47 Sauerstoff. Ist nun dieser Körper PbO, Oz, so erhalten wir nach der Proportion:

89,52 : 10,47 = 104,83 (Atomgewicht des Bleis) : 8 (Atomgewicht des Sauerstoffs) + x.

Diess giebt berechnet für das Atomgewicht des Ozonsauerstoffs die Zahl 4,27.

2) Die Analyse des gelben Körpers, den ich bei der Elektrolyse einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge erhielt, gab mir in 100 Th. 88,86 p.C. Blei und 11,14 p.C. Sauerstoff. Berechnen wir nach dieser Zusammensetzung das Atomgewicht des Ozonsauerstoffs nach obiger Proportion, so erhält man für x die Zahl 5,16. Nehmen wir das

Mittel aus beiden Ergebnissen, so erhalten wir die Zahl 4,71.

Es war mir nun ganz bemerkenswerth, diese hier erhaltenen Zahlen mit den Ergebnissen zusammenzustellen, welche ich in meinem Aufsatz über die numerischen Bestimmungen dieser beiden Körper erhalten hatte. Ich hatte nämlich gefunden, dass das Verhältniss der absorbirten Mengen des Ozonsauerstoffgases zu den des Ozonwasserstoffgases sich wie 1,01 : 1,28 verhält. Da nun bekanntlich das absolute Gewicht gleich ist dem Product aus dem Volumen in das specifische, so erhält man das Verhältniss der absoluten Mengen dieser Körper, wenn man obige Zahlen mit den specifischen Gewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs multiplicirt. Nun wiegt 1 C.C. Wasserstoffgas 0,000088, also 1,28 wiegen 0,000113 und 1 C.C. Sauerstoffgas wiegt 0,001411, 1,01 wiegen daher 0,001425. — Setzen wir nun die Proportion an, das Gewicht des absorbirten Ozonwasserstoffs zu dem des Ozonsauerstoffs, wie das gefundene Atomgewicht des Ozonwasserstoffs zu dem des Ozonsauerstoffs.

$$0{,}000113 : 0{,}001425 = 0{,}66 : x,$$

so erhalten wir für x die Zahl 8,25. Da aber 2 Volumen Wasserstoffgas sich mit 1 Vol. Sauerstoffgas verbinden, so muss diese Zahl noch durch 2 dividirt werden. Diess giebt 4,15, welche sich der obigen 4,71 so nähert, dass man nicht zweifeln kann, dass eine Uebereinstimmung zwischen beiden stattfindet. — Es ist nun eine Aufgabe, eine eigene Untersuchung zu diesem Zweck anzustellen, wobei ich nicht daran zweifle, dass die Zahlen sich noch mit grösserer Uebereinstimmung herausstellen werden.

III.

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Uebermangansäure.

Von

H. Aschoff.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. 30. Juli 1860.)

In den *Comptes rendus* (*t. L. No.* 14. *p.* 694 und dies. Journ. LXXX, 122) hat M. T.-L. Phipson als das Resultat zahlreicher Analysen die Mittheilung gemacht, dass das als übermangansaures Kali bekannte Salz nicht die bis jetzt für dasselbe angenommene Zusammensetzung (KO, Mn_2O_7) habe, sondern dass es, entsprechend dem sauren chromsauren Kali, die wasserfreie saure Verbindung des Kali mit der Mangansäure ($KO, 2MnO_3$) sei. Obgleich die Untersuchungen Mitscherlich's (Pogg. Ann. XXV, 287 u. f.) die Existenz der Uebermangansäure, ihre Zusammensetzung und die ihrer Salze ausser Frage gestellt haben, so war diese Angabe doch die Veranlassung, einige vergleichende Versuche über die Zusammensetzung der Mangansäure und der Uebermangansäure anzustellen, um so mehr, weil die Isomorphie der mangansauren und schwefelsauren, der übermangansauren und überchlorsauren Salze der einzige Anhaltspunkt für eine Vergleichung der Verbindungen des Chlors, Schwefels und der verwandten Körper mit den Verbindungen des Mangans und anderer Metalle, und für die richtige Festsetzung der Anzahl von Atomen dieser Körper in ihren Verbindungen ist.

1,3539 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Salzsäure zerlegt, das Mangan durch Schwefelwasserstoff-ammoniak als Schwefelmangan gefällt, dieses in Salzsäure gelöst und die kochende Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt; das durch Glühen des Niederschlags erhaltene Manganoxyduloxyd wog 0,661 Grm. = 0,4765 Grm. Mangan oder 35,194 p.C. Das Kali wurde in der vom Schwefel-

mangan abfiltrirten Flüssigkeit durch Eindampfen und Glühen als Chlorkalium bestimmt; das Gewicht desselben betrug 0,637 Grm. = 0,4022 Grm. Kali oder 29,706 p.C.

Die Sauerstoffmenge lässt sich leicht und sicher durch das bekannte Verhalten des übermangansauren Kalis gegen Eisenoxydul ermitteln. Die Lösungen des übermangansauren oder mangansauren Salzes wurden zu diesem Zweck mit einer überschüssiges Eisenoxydul enthaltenden, frisch bereiteten Lösung von metallischem Eisen in Schwefelsäure, oder von reinem oxydfreien schwefelsauren Eisenoxydulammoniak, beide mit hinreichend überschüssiger Schwefelsäure versetzt, gemischt, und dann das noch vorhandene Eisenoxydul durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, deren Gehalt durch Eisen, sowie durch Oxalsäure genau so festgestellt war, dass 1 C.C. 0,005 Grm. Eisen oder 0,035 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak entsprach, bestimmt. Bei Einwirkung von Eisenoxydul auf Uebermangansäure entstehen stets Eisenoxyd und Manganoxydul, und zwar ist

1) $\dot{K}\dddot{\overline{Mn}}$ und $10Fe\dddot{S}$ und $8\dddot{S}=5\overline{Fe}\dddot{S}_3$ und $\dot{K}\dddot{S}$ und $2Mn\dddot{S}$; es oxydiren also 1978,22 Th. übermangansaures Kali 3500 Th. zu Oxydul gelöstes Eisen, also entspricht 1 Theil der Manganverbindung = 1,7693 Th. Eisen oder 12,385 Th. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak.

2) $\dot{K}\dddot{Mn}_2$ und $8\dot{Fe}\dddot{S}$ und $6\dddot{S}=4\overline{Fe}\dddot{S}_3$ und $\dot{K}\dddot{S}$ und $2\dot{Mn}\dddot{S}$; es oxydiren also 1878,22 Th. saures mangansaures Kali 2800 Th. zu Oxydul gelöstes Eisen, also entspricht 1 Th. der Manganverbindung = 1,4908 Th. Eisen oder 10,4356 Th. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak.

Der grosse Unterschied zwischen den Mengen von Eisenoxydul, welches durch übermangansaures Kali und durch saures mangansaures Kali in Oxyd verwandelt wird, kann also sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung des Salzes geben.

1. Versuch. Eine Lösung von 0,404 Grm. übermangansaurem Kali wurde zu einer Lösung von 5,5 Grm. des Eisendoppelsalzes hinzugesetzt; zur völligen Oxydation des Eisenoxyduls waren noch 15 C.C. der auf 0,035 Grm. des

Doppelsalzes titrirten Lösung von übermangansaurem Kali erforderlich, so dass also 4,975 Grm. des Doppelsalzes durch die angewandten 0,404 Grm. oxydirt waren; es entspricht diess für 1 Th. übermangansaures Kali 12,3118 Th. schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks.

2. Versuch. 2,2483 Grm. übermangansaures Kali oxydirten das aus 3,9585 Grm. Eisen durch Lösen in Schwefelsäure erhaltene Eisenoxydul. 2,2483 : 3,9585 = 1 : 1,7606.

Auf die Beständigkeit einer aus krystallisirtem übermangansauren Kali bereiteten Werthflüssigkeit hat bereits Luboldt (dies. Journ. LXXVII, 315) aufmerksam gemacht. Ganz anders verhält sich die freies Kali enthaltende Lösung; es findet bekanntlich eine fortwährende Aenderung des Gehaltes derselben statt; sie färbt sich in der Kälte langsam, erhitzt rascher intensiv grün, und sofort zeigt sich diese Farbenänderung, wenn man eine sehr verdünnte Lösung in concentrirte Kalilauge tröpfelt; ein geringer Gehalt der Kalilauge an organischer Substanz, ist hier jedenfalls die Ursache. Concentrirtere Lösungen zeigen sich auch gegen Kali beständiger; so hat eine solche mit einer bedeutenden Menge Kali versetzte Lösung sowohl für sich, als auch mit Mangansuperoxyd versetzt (s. Thénard, *Comptes rendus t. XLII, p.* 382) nach zehnwöchentlichem Stehen ihre Farbe nicht geändert; eine gesättigte Lösung kann sogar mit Kalilauge von 1,33 spec. Gew. einige Zeit gekocht werden; bei längerem Kochen, also bei grösserer Concentration der Flüssigkeit, erfolgt die Farbenänderung rasch unter *lebhafter Sauerstoffentwickelung* (s. auch Luboldt a. a. O.). Eine Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat findet hier, bei völligem Abschluss von organischen Substanzen nicht im mindesten statt; beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, welches sich nach Zusatz von Wasser mit intensivgrüner Farbe vollständig löst. Die Sauerstoffmenge, welche sich bei dieser Operation entwickelt, wurde durch folgende Versuche festgestellt.

1. Versuch. 2,0157 Grm. übermangansaures Kali in der geringsten Menge Wasser gelöst und mit Kalilauge gekocht, bis die Farbenänderung eingetreten war, gab eine

eine Lösung, welche 19,893 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak oxydirte; 2,0157 Grm. übermangansaures Kali oxydiren 24,9644 Grm. des Eisendoppelsalzes; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 5,0714 Grm., ist sehr nahe der fünfte Theil von 24,9644 Grm. Von den 5 Atomen Sauerstoff, welche in der Uebermangansäure die Oxydation bewirken, ist also 1 Atom entwichen.

2. Versuch. 1,4975 Grm. übermangansaures Kali wurden wie beim vorigen Versuche mit Kalilauge erhitzt, indess so, dass das Sauerstoffgas über Wasser aufgefangen und gemessen werden konnte. Es wurden, auf 0° und 760 Mm. Barometerhöhe berechnet, 52,27 C.C. Sauerstoffgas = 0,07494 Grm. statt 0,0757 Grm., welche einem Atom entsprechen (1978,22 : 100 = 1,4975 : 0,0757) erhalten. Die Lösung des Rückstandes oxydirte 14,790 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak. 1,4975 Grm. übermangansaures Kali oxydiren 18,5465 Grm. Eisendoppelsalz; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 3,7565 Grm.; ist fast genau der fünfte Theil von den 18,5465 Grm.

Das erwähnte bei dieser Operation sich abscheidende krystallinische Pulver lässt sich, aus der Flüssigkeit herausgenommen, auf einem Ziegelstein unzersetzt trocknen. Es ist reines mangansaures Kali, wie sich aus folgender Sauerstoffbestimmung ergiebt.

0,1858 Grm. des Salzes, in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, oxydirten 1,4575 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak.

$$\dot{K}\dddot{Mn} \text{ und } 4\dot{Fe}\dddot{S} \text{ und } 4\dddot{S} = \dot{K}\dddot{S} \text{ und } \dot{Mn}\dddot{S} \text{ und } 2\dddot{\bar{F}e}\dddot{S}_3$$

es ist also hier das Verhältniss 1233,54 ($\dot{K}\dddot{Mn}$) : 1400 (4Fe) = 0,1858 : 0,2108 Grm. Eisen oder 1,4756 Grm. des Eisendoppelsalzes.

Das mangansaure Kali ist in der concentrirten Kalilauge schwer löslich, daher seine reichliche Abscheidung bei der Reduction des übermangansauren Salzes, welche so einen leichten Weg, sich das reine Salz auch in grösserer Menge darzustellen, bietet. In verdünnter Kalilauge

gelöst lassen sich beim Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe grössere sehr gut ausgebildete Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis erhalten (s. Mitscherlich a. a. O.); ihre Farbe ist so intensiv, dass selbst die kleinsten Krystalle fast schwarz und undurchsichtig erscheinen mit ausgezeichnetem metallischen Glanz, den sie beim Liegen an der Luft bald verlieren, worauf sie matt dunkelgrün erscheinen; ihr Pulver ist dunkelgrün. Die Unbeständigkeit des neutralen mangansauren Kalis ist bekannt; unverändert besteht es in Lösung nur sehr kurze Zeit, und in viel kochendes, völlig luft- und kohlensäurefreies destillirtes Wasser eingetragen, löst es sich sogleich mit violetter Farbe unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe, was das Wasser bei dem neutralen Salze bewirkt, bewirken Säuren in der alkalischen Lösung; es lässt sich diess am besten bei der Einwirkung der Kohlensäure auf das mangansaure Kali verfolgen, weil diese auf die Lösung des übermangansauren Salzes keinen Einfluss hat. Ein mehrere Stunden lang fortgesetztes Durchleiten von Kohlensäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali bewirkte durchaus keine Zersetzung desselben.

1,8447 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Kali zu mangansaurem Salze reducirt und durch die Lösung des Rückstandes wurde Kohlensäure geleitet, bis die Farbe derselben rein violett geworden war; es scheidet sich dabei stets ein braunes Pulver ab, welches vermittelst Filtration durch Asbest von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die entstandene Lösung des übermangansauren Kalis oxydirte 15,0479 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak; der braune Niederschlag in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Eisendoppelsalzes gebracht, oxydirte 3,1605 Grm. desselben. — 1,8447 Grm. übermangansaures Kali liefern durch Zersetzung mit Kali 2,3006 Grm. mangansaures Kali. Setzen wir den Fall, dass das Zerfallen der Mangansäure in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd auf die einfachste Weise stattfindet, dass $3MnO_3$ in Mn_2O_7 und MnO_2 zerfallen, so liefern diese 2,3006 Grm. mangansaures Kali 1,2297 Grm. übermangansaures Kali, entsprechend

15,2316 Grm. des Eisendoppelsalzes, und 0,3385 Grm. Mangansuperoxyd, entsprechend 3,0459 Grm. des Eisendoppelsalzes. Der Unterschied zwischen diesen berechneten und den durch den Versuch gefundenen Mengen des oxydirten schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks ist ausserordentlich gering; dass unbedeutend mehr Mangansuperoxyd erhalten wurde, rührt jedenfalls nur von der Unmöglichkeit her, organische Substanzen absolut fern zu halten.

Sowohl aus der Bestimmung des Mangans und des Kalis, wie aus der des Sauerstoffs ergiebt sich die Zusammensetzung des übermangansauren Kalis als $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{M}n$.

		Berechnet.	Gefunden.
1 At. Kali	588,86	29,77	29,706
2 „ Mangan	689,36	34,85	35,194
7 „ Sauerstoff	700,00	35,38	35,380
	1978,22	100,00	100,280

Die aus der Formel $\dot{K}\dddot{M}n_2$ berechnete Zusammensetzung:

1 At. Kali	588,86	31,35
2 „ Mangan	689,36	36,69
6 „ Sauerstoff	600,00	31,96
	1878,22	100,00

würde ganz andere Resultate der Analysen erfordern. Wird durch dieselben also zunächst die Existenz und die Zusammensetzung der Uebermangansäure bestätigt, so beweisen sie ferner, dass die Umänderung der violetten Lösung in die grüne des mangansauren Kalis von der Entwickelung von einem Atom Sauerstoff begleitet ist, dass endlich die Umänderung der grünen Lösung in die violette nicht auf die von Phipson angegebene Weise, dass Kohlensäure dem mangansauren Kali ein Atom Kali entzieht ($2\dot{K}\dddot{M}n$ und $\ddot{C} = \dot{K}\dddot{M}n_2$ und $\dot{K}\ddot{C}$), sondern wie oben angeführt, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat ($3\dot{K}\dddot{M}n$ und $2\ddot{C} = \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{M}n$ und $\ddot{M}n$ und $2\dot{K}\ddot{C}$) geschieht.

Thénard (*Comptes rendus* a. a. O.) erwähnt kurz die wasserfreie Uebermangansäure, ohne indess ihre Darstellung anzuführen. Nach zahlreichen Versuchen ist es mir gelungen, sie leicht auch in grösserer Menge zu isoliren; es ist nothwendig, vollkommen reines, namentlich von

Chlorverbindungen, welche das käufliche Salz stets enthält durch wiederholtes Umkrystallisiren befreites übermangansaures Kali dazu anzuwenden, weil sonst andere, unten zu erwähnende Erscheinungen sich zeigen. Wöhler (Ann. der Chem. u. Pharm. X, 373) erwähnt, dass beim Uebergiessen grösserer Mengen von übermangansaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure Flammen aus der Masse hervorbrechen und unter Sauerstoffentwickelung Manganoxyd umhergeworfen wird. Vermeidet man jede Erhitzung, und verfährt umgekehrt, so dass man in die durch eine Kältemischung abgekühlte Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. das übermangansaure Kali nach und nach einträgt, so kann man ohne irgend eine Gefahr der Explosion grössere Quantitäten beider mischen; ich habe auf diese Weise bis zu 20 Grm. übermangansaures Kali auf einmal zur Darstellung der Säure verwendet. Das Salz löst sich leicht und vollständig ohne Gasentwickelung in der Schwefelsäure mit intensiv olivengrüner Farbe auf; gleichzeitig bilden sich ölartige Tropfen, welche in der Flüssigkeit untersinken, also ein bedeutend grösseres specifisches Gewicht als das Schwefelsäurehydrat haben, in reichlicher Menge. Erst nach längerem Stehen, so wie beim gelinden Erwärmen der syrupsdicken Flüssigkeit entwickelt sich Sauerstoff, und es scheidet sich eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich Mangansuperoxyd, ab. Dass in dieser olivengrünen Lösung die Uebermangansäure unzersetzt enthalten ist, sieht man leicht, wenn man sie vorsichtig in Wasser tröpfelt; sie vertheilt sich in demselben mit der violetten Farbe der übermangansauren Salze ohne Trübung. Ganz ebenso verhält sich mangansaures Kali; auch hier ist das Eintragen in die Schwefelsäure völlig gefahrlos; die Lösung findet mit derselben olivengrünen Farbe statt unter gleichzeitiger Abscheidung von Mangansuperoxyd, indem sich die Mangansäure vollständig in dieses und Uebermangansäure zerlegt. Das übermangansaure Silberoxyd, welches leicht frei von Chlorverbindungen zu erhalten ist, zeigt diese Erscheinungen nicht auf dieselbe Weise; es findet hier eine fast vollstän-

dige Zersetzung der Uebermangansäure in dem Maasse, wie sie sich ausscheidet, statt.

Die ölartig von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidenden und daher mechanisch leicht zu trennenden Tropfen sind die wasserfreie Uebermangansäure. Sie bildet eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche bei —20° noch nicht fest wird. Sie ist ausserordentlich unbeständig; der Luft ausgesetzt, steigen fortwährend Bläschen von Sauerstoffgas aus ihr auf, welche durch Fortreissen von Säure in der Luft violette Nebel bilden. Sie zieht gleichzeitig sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, und zersetzt sich in der so entstandenen concentrirten Lösung rasch; tröpfelt man sie in Wasser, so löst sie sich allmählich in demselben mit der schönen violetten Farbe ihrer Salze unter Wärmeentwickelung, welche leicht eine theilweise Zersetzung hervorruft. Am deutlichsten zeigt sich letztere Erscheinung, wenn man die Uebermangansäure in einem Reagensglase mit etwa der gleichen Menge Wasser übergiesst; es erfolgt bald eine ausserordentlich lebhafte Gasentwickelung, und die Temperatur steigt allmählich so hoch, dass eine ähnliche Zersetzung wie beim Erwärmen der wasserfreien Säure stattfindet. Auch die mit einer grösseren Menge Wasser bereitete Lösung ist so unbeständig, dass ein einmaliges Abdampfen zur Trockne im Wasserbade genügt, sie völlig unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zu zersetzen. Dass sie sich in Schwefelsäurehydrat in grösserer Menge ohne Zersetzung mit olivengrüner Farbe löst, folgt schon aus der Beschreibung ihrer Darstellung. Ausserordentlich leicht giebt die wasserfreie Säure beim Erwärmen einen Theil ihres Sauerstoffs ab; in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Destillationsapparate liess sie sich im Wasserbade bis zu 65° erhitzen, ohne dass sich im luftleeren Raume eine Spur von Dämpfen zeigte; übersteigt die Temperatur des Wasserbades 65°, so erfolgt eine heftige mit Feuererscheinung verbundene Detonation unter Zerschmetterung der Gefässe, deren Wandungen mit einer braunen Schicht von Manganoxyd überzogen werden. Es erklärt sich hierdurch die mit Feuererscheinung verbun-

dene Zersetzung des übermangansauren Kalis beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, bei welcher gleichfalls Manganoxyd umhergeworfen wird. Eine ganz gleiche Zersetzung rufen alle leicht oxydirbaren Substanzen, namentlich organische hervor; so genügt die einfache Berührung mit Papier; ein Tropfen in eine mit Aether oder Alkoholdampf gefüllte Flasche gebracht, bewirkt Detonation unter Zerschmetterung des Gefässes; dasselbe findet statt, wenn ein Tropfen in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder gebracht wird. Durch Contact bewirken, wie es auch Thénard erwähnt, feinzertheilte Körper, wie Silberoxyd, Manganoxyd, Mangansuperoxydhydrat etc., dasselbe in der Kälte.

Die Analyse führte ich auf dieselbe Weise wie die des übermangansauren Kalis aus.

1. Versuch. 0,5085 Grm., in eine Glaskugel eingeschlossen, wurden in eine überschüssiges Eisenoxydulsalz enthaltende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, die sich in einem Kolben befand, gebracht, der Kolben zugeschmolzen und die Glaskugel durch Schütteln zerbrochen. Die Zerlegung fand also ohne Entweichen von Sauerstoffgas statt; es waren 9,010 Grm. des Eisendoppelsalzes oxydirt. Da 1 At. Uebermangansäure 10 At. Eisenoxydul oxydirt, so entspricht (1389,36 : 24500 = 1 : 17,633) 1 Grm. Uebermangansäure 17,633 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, also 0,5085 Grm. = 8,968 Grm. des Eisensalzes.

2. Versuch. 0,6445 Grm. Uebermangansäure auf dieselbe Weise behandelt, oxydirten 11,298 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak: 1 : 17,633 = 0,6445 : 11,366.

3. Versuch. Zur Bestimmung des Mangans wurden 0,544 Grm. Uebermangansäure in Wasser gelöst, die Lösung durch Salzsäure zersetzt, und das Mangan kochend durch kohlensaures Natron gefällt. Das Gewicht des durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls entstandenen Manganoxyduloxyds betrug 0,3755 Grm. = 0,2707 Grm. Mangan = 49,76 p.C.

Die Zusammensetzung der Uebermangansäure ergiebt sich also:

		Berechnet.	Gefunden.
2 At. Mangan	689,36	49,61	49,76
7 At. Sauerstoff	700	50,39	50,39
	1389,36	100	100,15

Andere Erscheinungen finden statt, sobald das mangansaure oder übermangansaure Kali Chlorverbindungen enthält. Dumas (*Ann. de Chim. et Phys. T.* 36, *p.* 81 im Jahre 1827) hat auf eine dann entstehende flüchtige Manganverbindung aufmerksam gemacht, welche er durch Uebergiessen von übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure und Zusatz von Kochsalz erhielt. Er beschreibt sie als grünlich-braunes, bei —15 bis 20° zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit condensirbares Gas. Eine Analyse hat er nicht angeführt, doch ist diese Verbindung als der Uebermangansäure entsprechend, aus 2 At. Mangan und 7 At. Chlor zusammengesetzt in den Lehrbüchern angeführt. Die von ihm angegebenen Erscheinungen treten sowohl bei übermangansaurem, wie bei mangansaurem Kali nach Zusatz von Schwefelsäure und Kochsalz hervor, nur schien mir die Flüchtigkeit der Verbindung weniger gross, da namentlich beim gelinden Erwärmen der Mischung bis 30—40° die Gefässe mit dem dunkel grünlich-braunen Gase, welches durch die geringste Menge Feuchtigkeit in Uebermangansäure, Mangansuperoxyd und Chlor, höchst wahrscheinlich im ersten Augenblick in Uebermangansäure und Salzsäure zersetzt wird, sich füllen. Kommt daher das Gas mit feuchter Luft in Berührung, so bilden sich sogleich purpurrothe Nebel, die sich an den Gefässwänden ansetzen; höchst wahrscheinlich beruht hierauf die von Personne und Lhermite (*Journ. Pharm. XIX.*) angegebene Isolirung der Uebermangansäure. Der Geruch des Gases ist eigenthümlich, an Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff erinnernd; es wirkt heftig auf die Respirationsorgane, so dass schon die geringste Beimengung von Chlor- oder chlorsauren Verbindungen im übermangansauren Kali auf diese Weise erkannt wird. Leider konnte ich durch Verdichtung des Gases nur sehr unbedeutende Mengen der flüchtigen Verbindung erhalten, so dass eine Analyse, auch wegen des sich gleichzeitig entwickelnden Chlors

nicht möglich war. Den einzigen Anhaltepunkt gewährt hier die sich gleichfalls als ölige Tropfen abscheidende Verbindung, welche, wenn sie keine bestimmte Zusammensetzung hat, doch so viel von der Chlorverbindung enthält, dass ein Schluss auf die Zusammensetzung derselben möglich ist. Sie hat die Farbe und die physikalischen Eigenschaften der Uebermangansäure, stösst aber an feuchter Luft dichte violette Nebel aus; ihre Zersetzung durch Wasser erfolgt bei weitem lebhafter, wie die Lösung der Uebermangansäure, und ist am meisten der des Phosphoroxychlorids vergleichbar; es entweicht dabei stets Chlor durch Einwirkung der gebildeten Salzsäure auf die Uebermangansäure, wesshalb auch sogleich in der Flüssigkeit ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat erfolgt. Im Wasserbade erhitzt erfolgt Detonation bei derselben Temperatur wie bei der Uebermangansäure, doch bis dahin entweichen fortwährend die erwähnten grünlichbraunen Dämpfe. Die Analyse habe ich mit den bei der Analyse der Uebermangansäure angegebenen Vorsichtsmaassregeln nach derselben Methode ausgeführt; ich wandte dazu die Verbindung an, welche ich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf mangansaures Kali und Kochsalz erhielt, um alle Verhältnisse denen der Bildung des Chromacichlorids anzupassen.

1. Versuch. 0,4719 Grm. oxydirten 6,5785 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak; in derselben Flüssigkeit wurde das Chlor bestimmt; es wurden 0,4918 Grm. Chlorsilber erhalten = 0,1216 Grm. Chlor = 25,76 p.C. Diese entsprechen 1,34421 Grm. des Eisendoppelsalzes, so dass die übrigen 5,23409 Grm. desselben durch Sauerstoff, also durch 0,1068 Grm. Sauerstoff = 22,63 p.C. oxydirt sind; es ist diess sehr nahe das Verhältniss von 1 Atom Chlor auf 4 At. Sauerstoff (0,1216 : 0,1068 = 443,28 : 389,3), so dass also die entstandenen 2 At. Manganoxydul mit 4 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor zu Mn_2ClO_6 verbunden wären.

2. Versuch. In 0,4353 Grm. wurde der Mangangehalt ganz wie bei der Untersuchung der Uebermangansäure bestimmt; es wurden 0,243 Grm. Manganoxyduloxyd =

0,1752 Grm. Mangan = 40,24 p.C., die sich also mit 11,67 p.C. Sauerstoff zu 51,91 p.C. Manganoxydul verbinden, erhalten.

		Berechnet.	Gefunden.
2Mn	689,36	39,78	40,24
Cl	443,28	25,59	25,76
6O	600,00	34,63	22,63 11,67
	1732,64	100,00	100,30

Nach dieser Zusammensetzung zu schliessen würde 1 Grm. der Substanz 14,1403 Grm. des Eisendoppelsalzes oxydiren; von verschiedenen Bereitungen habe ich das Product der Prüfung in dieser Beziehung unterworfen, und stets sehr annähernde Resultate erhalten:

Obige 0,4719 Grm. oxydirten 6,5783 Grm. = 1 : 13,94;
0,5010 „ „ 7,1150 „ = 1 : 14,20;
0,250 „ „ 3,4740 „ = 1 : 13,91.

Wenn vielleicht dennoch die so erhaltene Substanz keine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, sondern nur eine Lösung der Chlorverbindung in der Uebermangansäure ist, wie es weitere Analysen erweisen müssen, so folgt doch daraus, dass die Chlorverbindung in ihrer Zusammensetzung der Uebermangansäure, nicht aber der Mangansäure entspricht, also nicht etwa ein dem Chromacichlorid entsprechendes Manganacichlorid ist.

Ich habe diese Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Geheimrath Mitscherlich ausgeführt.

Nachschrift.

Auch M. Machuca (*Compt. rend. LI*, p. 140) hat in Würtz's Laboratorio in Bezug auf Phipson's Angaben das übermangansaure Kali nach verschiedenen Methoden analysirt und dabei genau die von Mitscherlich festgestellte Zusammensetzung erhalten. D. Red.

IV.
Chemisch-technische Notizen.

Von

Dr. J. J. Pohl.

I. Chemische Analyse eines Purpurino.

Ueber die quantitative Zusammensetzung des unter den Namen Purpurino, Porporino oder Porpore bekannten und vorzugsweise in Italien erzeugten Glasflusses, welcher zu verhältnissmässig theuren Bijouteriegegenständen verarbeitet wird, ist bis zur neuesten Zeit nichts bekannt. Eine einzige Angabe über die Bestandtheile des Purpurino stammt meines Wissens von Lampadius her*), nach welcher der Glassatz hierzu aus Kupferoxyd, Kalisalpeter, Kieselsäure, Thonerde und Bleioxyd bestehen soll. Es dürfte daher schon aus diesem Grunde die Mittheilung der Analyse eines Purpurino nicht ohne Interesse sein, welche Analyse jedoch auch in theoretischer Beziehung ein bemerkenswerthes Resultat liefert. Den untersuchten Purpurino erhielt ich im Jahre 1856 als aus der berühmten Venetianer-Fabrik von Bigaglia herstammend. Unter dem Mikroskope erscheint die röthende Substanz desselben als aus sehr feinen abgerundeten an der Oberfläche lebhaft orangerothen jedoch meist gelbes Licht durchlassenden Theilchen bestehend, welche in grosser Menge in einem durchsichtigen und stellenweise mehr minder gelben bis gelbgrünen sonst farblosen Glasflusse vertheilt sind.

Da die qualitative Analyse wider Vermuthen bloss Bleioxyd, Zinnoxyd, antimonige Säure und Kieselsäure als in bestimmbarer Menge im Glasflusse erkennen liess, so war die quantitative Untersuchung in den mit kohlensaurem Natron aufgeschlossenen Purpurino sehr leicht und genau durchzuführen. Die dabei erhaltenen Resultate sind:

---

*) Meissner, Handbuch der allgemeinen und technischen Chemie. 3. Bd., p. 571.

Bestandtheile.	I.	II.	Im Mittel.	
Bleioxyd	67,538	67,576	67,557	Gewichtstheile.
Zinnoxyd	1,088	1,102	1,095	"
Antimonige Säure	2,283	2,364	2,323	"
Kieselsäure	28,342	28,315	28,328	"
Kalk, Thonerde u. Eisenoxydul	Spuren	—	Spuren	
Summe	99,251	99,357	99,304	Gewichtstheile.

Dem mittleren Ergebnisse entspricht aber in Aequivalenten ausgedrückt:

0,6059 Bleioxyd 0,0161 antimonige Säure,
0,0146 Zinnoxyd 0,9192 Kieselsäure,

was auf 72 Aeq. Kieselsäure bezogen giebt:

$$48PbO + SnO_2 + SbO_3 + 72SiO_2.$$

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$SnO_2, 2SiO_2 + PbO, SbO_3 + 35(PbO, 2SiO_2) + 12PbO,$$

und es wären hiernach die 12 Aeq. freies Bleioxyd, welche im fein vertheilten Zustande den färbenden Bestandtheil des Purpurino bilden, während die übrigen Salze den Glasfluss constituiren. Diese Annahme wird aber durch die Farbe des Purpurino keineswegs gerechtfertigt, welche an jene des Miniums Pb_3O_4 erinnert, sowie auch weitere Versuche zeigten, dass derselbe beim kurzen Erhitzen dunkelbraunroth, nach dem Erkalten aber wieder hellroth wird und nach stundenlangem Glühen endlich eine beständige schmutzig-braunrothe Farbe annimmt. Hiernach erscheint es wahrscheinlicher, dass Minium der färbende Bestandtheil des Glasflusses sei, obschon dieser Annahme manche Bedenken, namentlich die leichte Zersetzbarkeit dieses Bleioxydes in der Glühhitze entgegenstehen. Angenommen aber, der Purpurino Bigaglia's enthalte thatsächlich freies Minium als rothfärbenden Bestandtheil, so folgt für selben die Zusammensetzung:

$$4Pb_3O_4 + 36PbO + SnO_2 + SbO_3 + 72SiO_2, \text{ oder}$$
$$SnO_2, 2SiO_2 + PbO, SbO_3 + 35(PbO, 2SiO_2) + 4Pb_3O_4.$$

Vergleicht man nun diese letztere Zusammensetzung mit jener des weissen Emails, nach Dumas Analyse:

Bleioxyd	50,3	Gewichtstheilen,
Kaliumoxyd	8,3	"
Zinnoxyd	9,8	"
Kieselsäure	31,6	"

welche auf 72 Aeq. Kieselsäure bezogen:

$$28PbO + 12KO + 8SnO_2 + 72SiO_2$$

entspricht, so wäre:

der Purpurino: $SnO_2, 2SiO_2 + 35(PbO, 2SiO_2) + PbO, SbO_3 + 4Pb_3O_4$,

das weisse Email: $2(SnO_2, 2SiO_2) + 35(PbO, 2SiO_2) + 12(KO, SiO_2) + 6SnO_2$,

also der Purpurino Bigaglia's auf 72 Aeq. Kieselsäure reducirt, weisses Email, in welchem 6 Aeq. weissfärbendes Zinnoxyd durch 4 Aeq. roth färbendes Minium, ferner 1 Aeq. kieselsaures Zinnoxyd durch 1 Aeq. antimonigsaures Bleioxyd, und endlich das ganze vorhandene einfach-kieselsaure Kali durch zweifach-kieselsaures Bleioxyd ersetzt ist. Der Zusammenhang beider Glasflüsse wird noch anschaulicher, wenn man das Verhältniss der Säureäquivalente zu jenen der Basen, das Minium zu Bleioxyd umgerechnet, berücksichtigt. Es kommen dann im

Purpurino	73	Aeq.	Säure auf	49	Aeq.	Basis.
Email	72	„	„ „	48	„	„

Um noch weitere Anhaltepunkte für die Richtigkeit der Annahme zu erhalten, dass der färbende Bestandtheil des untersuchten Purpurino Minium sei, wurde versucht durch Rechnung die procentische Zusammensetzung zu ermitteln, welche statt der gefundenen sich hätte ergeben müssen, wenn der Purpurino statt einem Theil des gefällten Bleioxydes die von der Formel bedingte Menge Minium enthielte. Diess läuft, wie man sieht, darauf hinaus, die dem Minium gegenüber dem Bleioxyde zukommende überschüssige Sauerstoffmenge zu bestimmen, welche sowohl für Analyse I als II nur 0,405 p.C. beträgt. Rechnet man aber diese Sauerstoffmenge zu der im Mittel gefundenen procentischen Zusammensetzung, so ergiebt sich die Summe von 99,709 p.C. Dieses Resultat trägt sicherlich zur Unterstützung der gemachten Annahme bei, da bei der einfachen Zusammensetzung, bei den gegebenen genauen Methoden der Analyse und der guten Uebereinstimmung beider Versuche wohl nur ein geringer Fehler erwartet werden durfte.

Ferner unterwarf ich feine Splitter des Purpurino unter dem Mikroskope der schärfsten vergleichenden Prüfung gegenüber käuflichem Minium. Die färbenden Theilchen im Glasflusse erschienen zwar kleiner als die Körnchen des zur Verfügung stehenden Miniums, waren aber sonst in keiner Weise davon unterschieden. Ebenso zeigte im polarisirten Lichte unter dem Mikroskope der färbende Theil des Purpurino gleiches Verhalten wie das Minium, die Körnchen blieben bei gekreuzten Nikols trotz ihrer Durchscheinenheit dunkel. Da aber nach angestellten Versuchen das Minium bei der Schmelzhitze des Purpurinoglasflusses bereits nach 15 Minuten völlig in Bleioxyd umgesetzt ist, so lässt sich weiter schliessen, das zum Färben benutzte Minium werde entweder dem bereits vollkommen geschmolzenen Flusse unmittelbar vor dem Erkalten eingerührt, oder es sei vielleicht möglich, die bereits zerstörte rothe Farbe des Miniums im Glasflusse durch eine Art von Antempern wieder herzustellen. Welche von beiden Manipulationen thatsächlich benutzt wird, oder ob vielleicht noch ein anderer Weg zum Ziele führe, darüber können nur im grösseren Maassstabe angestellte Versuche entscheiden.

Wenn nun auch die vorstehende Untersuchung zeigt, dass der jetzt im Handel vorkommende Purpurino von Bigaglia kein Kupferoxyd als färbenden Bestandtheil und eben so wenig Alkalien enthält, so mag doch die Angabe von Lampadius richtig sein, da dieser Glasfluss von mehreren Fabriken geliefert wird, welche vielleicht einen anderen Glassatz benutzen. Möglicherweise kann ja selbst Bigaglia in früherer Zeit den Purpurino auf eine andere Weise erzeugt haben.

II. Einfache Unterscheidung der Indigolösung von jener des Berlinerblaus, sowie damit gefärbter Garne und Gewebe.

In neuerer Zeit finden sowohl verdünnte Auflösungen von Indigo in englischer Schwefelsäure (Phönicinschwefelsäure) als von Indigo in rauchender Schwefelsäure (Cörulinschwefelsäure) und deren entsprechenden Kalisalzen unter

dem Namen Indigocarmin, blauer Carmin etc. neben sogenannten Lösungen von Berlinerblau und Turnbullblau häufig technische Verwendung. Beispielsweise mag die Benutzung zur Appretur von Weissgarnen und Geweben, dann von Papier, zum Blaufärben von Liqueuren und anderen Flüssigkeiten, zum Bläuen von Stärke, Rohrzucker und Zuckerwaaren aller Art, selbst zur Erzeugung blauer Tinte erwähnt sein *). Bei dem Preisunterschiede, welcher zwischen den aus Indigo gewonnenen Flüssigkeiten und jenen mittelst der Eisencyanverbindungen erhaltenen besteht, ferner dem Umstande, dass für gewisse Zwecke die Anwendung des Berliner- oder Turnbullblaues, die meist in Oxalsäure oder Salzsäure vertheilt werden, Nachtheile bringt, lässt eine von Jedermann ohne besondere Hülfsmittel ausführbare, jedoch sichere Unterscheidungsweise der in Rede stehenden blauen Flüssigkeiten wünschenswerth erscheinen.

Die folgende Erkennungsart dürfte den gestellten Anforderungen für die meisten Fälle vollkommen entsprechen. Man benöthigt hierzu bloss ein Kerzenlicht und zwei Eprouvetten oder statt letzterer zwei enge beliebig geformte Gläschen. Sieht man nämlich durch eine verdünnte Lösung von Cörulin- oder Phönicinschwefelsäure, sowie von Indigocarmin gegen eine Kerzenflamme, so erscheint die Flüssigkeit purpurviolett gefärbt. Wenn man hingegen eine Eisencyanverbindung als Färbemittel gebraucht, so zeigt sich gegen das Kerzenlicht gehalten die Farbe immer rein blau oder höchstens blau mit einem Stiche ins Violette, aber niemals purpurviolett. Vielfache Versuche erwiesen diese einfache Probe so scharf, dass eine Täuschung dabei unmöglich ist.

Aehnlicher Weise lässt sich nun auch ermitteln, ob ein Garn oder Gewebe mit Küpenblau, Sächsischblau so-

---

*) Eine vortreffliche blaue Tinte vom Verf. seit Jahren benutzt, welche die Stahlfedern nicht angreift, sich auch nicht zersetzt, wird durch Lösen von Indigocarmin in Wasser, Verdicken der Flüssigkeit mit Gummi und zur Verhütung von Schimmelbildung, Zusatz weniger Tropfen einer Lösung von arseniger Säure in Wasser erhalten.

wie mit sogenanntem abgezogenen Indigo (Indigocarmin) oder mit Berlinerblau, auch Turnbullblau gefärbt oder bedruckt ist. Zerfasert man nämlich das Garn, Gewebe etc. mit einer Messerspitze oder Nadel, benetzt es dann, um es möglichst durchscheinend zu machen mit Wasser, und betrachtet es unter einem 20 bis 100 Mal vergrössernden Mikroskope, indem man mittelst des Hohlspiegels Kerzenlicht durch das Object leitet, so zeigen sich wieder auf das Bestimmteste die oben angeführten Reactionen. Mit Indigo gefärbte Waaren erscheinen purpurviolett, die mit den Cyanverbindungen behandelten aber blau, höchstens blauviolett. Obschon auch diese Probe selbst dem gänzlich Ungeübten kaum zu einem Irrthum veranlassen kann, so dürften Manche dennoch mit grösserer Beruhigung aburtheilen, wenn sie neben den zu prüfenden Fasern einige bestimmt mit Indigo oder Berlinerblau gefärbte unter das Mikroskop bringen. Der grelle Unterschied in den Farbennüancen benimmt dann sicherlich jeden etwa gehegten Zweifel.

III. Ueber das Verhalten einiger Fette beim Erhitzen.

Rindstalg. Betreffs des Schmelzpunktes von Rindstalg, sowie die Aenderungen, welche selbiger nach Vornahme gewisser technischer Operationen erleidet, findet man bis jetzt nur höchst unvollständige und zum Theil widersprechende Angaben. Am häufigsten wird die Bestimmung Chevreul's benutzt*), nach welcher der bereits geschmolzene Rindstalg bei 37° C. zu erstarren beginnen und dabei eine Temperaturerhöhung von 2°, also bis zu 39° erleiden soll. Die folgenden bereits im Jahre 1851 angestellten Versuche mögen daher namentlich für den Praktiker nicht ganz werthlos sein. Die Schmelzpunktbestimmungen geschahen durchgehends nach der von mir angegebenen Methode**) mit Benutzung eines von 0,2 zu 0,2° C. ge-

---

*) Chevreul, *Recherches chimiques sur les corps gras. p. 251.*

**) Sitzungsberichte der Kais. Academie der Wissenschaften. Mathem.-naturw. Classe. Bd. VI, p. 587 u. Bd. XII, p. 80.

theilten Thermometers, dessen Correctionen auf das Genaueste bekannt, in den gemachten Angaben bereits Berücksichtigung fanden. Diese Schmelzpunktbestimmung hat bei Fetten, gegenüber der gewöhnlich gebrauchten mittelst Haarröhrchen, den grossen Vorzug, bei nur einiger Aufmerksamkeit den Schmelzpunkt scharf erkennen zu lassen, während man im Haarröhrchen selben meist zu niedrig bestimmt, weil das vor dem Schmelzen eintretende Durchsichtigwerden der Mehrzahl von Fetten zur Täuschung veranlasst, dass die Schmelzung bereits eingetreten sei. Diese Thatsache bestätigt sich selbst beim Rindstalge. Ueberzieht man nämlich die Thermometerkugel mit einer dünnen Schicht frischen rohen Rindskerntalges, statt der Anschmelzung durch Bestreichen mit dem etwa 20° warmen Talg, so wird selber noch vor dem Schmelzen sehr durchscheinend, und mit der Lupe betrachtet erkennt man leicht, dass alle kleinen vorragenden eckigen Theilchen sich abrunden. Mehrere Versuche, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher diese Erscheinung eintritt, ergaben selbe zu

34,1° C.	34,3° C.
34,2° „	34,3° „

Im Mittel also zu 34,22° Celsius.

Weiter erhitzt schmilzt der Talg, erstarrt aber beim Erkalten nicht bei seiner Schmelztemperatur, sondern bei einer namhaft niedrigeren. Die erhaltenen Resultate sind:

Schmelzpunkt.	Erstarrungspunkt.
43,6° C.	40,4° C.
43,6° „	40,5° „
43,8° „	40,6° „
43,8° „	40,0° „
44,2° „	39,6° „
43,5° „	40,0° „
44,1° „	40,4° „

wofür zu bemerken, dass die Thermometerkugel mit einer möglichst dünnen Fettschicht umkleidet war und für jede neue Bestimmung auch eine neue Fettmasse diente. Im Mittel folgt

der Schmelzpunkt des Kerntalges zu 43,80° Celsius.
und der Erstarrungspunkt zu 40,21° „

wie n
oder
druck
mit ei
es mö
betrac
Mikro
licht
das B
Indigo
den C
blauvi
lich U
so dü
urthe
bestir
Mikr
nüan
Zwei

sow
gev
jet
ch
Cl
ze
ei
s
V

des Talges
konnte je
punktes der
erkannt werden. Um aber a
wurden zu wiederho
in einem Porcellanti
erkalten gelassen.
ungefähr 42,4°, dann s
bleibend bis 40°,
darauf wieder äusserst la
Temperatur an das Sinl
Temperatur konnte al
reul's Angabe ber
oder eine Temperat
grosser Fettmassen e
ausgelass
6 Stunden ununt
Wasser von 80 bis 8
fallend, de
Tags na

keine en
Vie
des Talge
sphä
de
Ergebnisse

Der mittlere Schmelzpunkt lag also bei 44,11° C.
und der mittlere Erstarrungspunkt bei 40,43° „

Gegenüber dem rohen frischen Talge hatte sich also der Schmelzpunkt entschieden um 0,31° erhöht und ebenso stieg der Erstarrungspunkt um 0,22°.

Wird frischer ausgelassener Talg über 100° erhitzt, so giebt er viele kleine Luftbläschen ab und zugleich entweicht Wasserdampf. Diese Erscheinungen dauern fort bis die Temperatur über 200° gestiegen ist, jedoch schon bei 200° fängt der Talg zu rauchen an und wird merklich braun gefärbt. Beide Erscheinungen nehmen bis 304° C. zu; lässt man aber diese Temperatur durch 10 Minuten anhalten und giesst dann das Fett rasch in kaltes Wasser, so erstarrt es zu einer braunen Masse, die weniger schmierig als der frische Talg ist und stark brenzlich riecht. Nach einjährigem Stehen in einer wohlgeschlossenen Glasflasche ist aber nicht nur der brenzliche Geruch, sondern auch die braune Farbe fast völlig verschwunden.

Um den Rindstalg zu härten, wurde nebst manch anderem Versuche derselbe auch mit zwei Gewichtsprocenten Dammarharz zusammengeschmolzen. Zur Erzielung einer gleichförmigen Mengung war eine Temperatur von 140° nöthig. Die Masse sah nach dem Erkalten schwach gelblich aus und war weniger schmierig als der reine Talg. Weitere Versuche ergaben jedoch den

Schmelzpunkt.	Erstarrungspunkt.
41,40°	39,70°
41,60°	39,80°

im Mittel also den Schmelzpunkt zu 41,5° C.
„ „ „ „ Erstarrungspunkt zu 49,75° C.

Da das Dammarharz erst bei 73° schmilzt, so trat somit statt einer erwarteten Schmelz- und Erstarrungspunkt-Erhöhung des Gemisches eine nicht unbeträchtliche Erniedrigung beider Punkte ein.

Nun wurden dem Talge 4 Gewichtstheile Dammarharz eingeschmolzen. Die Masse erschien nach dem Erkalten fester als die vorhergehende aber auch mehr gelblich gefärbt und zeigte den

Schmelzpunkt.	Erstarrungspunkt.
41,7° C.	39,4° C.
42,2° „	39,6° „

im Mittel daher den Schmelzpunkt von 41,95° C.
„ Erstarrungspunkt von 39,50° „;
und somit zwar einen höheren Schmelzpunkt als das Gemische mit 2 p.C. Harz, aber immerhin noch eine namhafte Erniedrigung des Schmelz- und Erstarrungspunktes gegenüber dem reinen Rindstalge.

Cocosnussöl. Da es mir beim Palmöl auf eine sehr einfache Weise gelang selbes zu entfärben, sowie dessen veilchenartigen Geruch zu entfernen*), lag der Gedanke nahe, ähnliches auch beim Cocosnussöl zu versuchen, in der Hoffnung, wenn auch keine weitere Bleichung dieses Oeles, so doch eine Zerstörung des üblen Geruches desselben zu erzielen. Möglichst frisches Cocossnussöl wurde daher in einem Becherglase langsam erhitzt, wobei es zwischen 80 und 165° C. Wasser und Luftblasen abgab, jedoch farblos blieb und einen hohen Grad von Dünnflüssigkeit erreichte. Bei letztgenannter Temperatur begann es einen sehr stechenden ranzigen Rauch zu entwickeln, dessen Geruch mit jenem der Buttersäure grosse Aehnlichkeit hatte. Nach weiterem Erhitzen bis 240° und zwei Minuten langer Einwirkung dieser Temperatur verlor das Fett die Fähigkeit, nach dem vollkommenen Erkalten allsogleich zu erstarren. Erst 24 Stunden später wird ein Theil des Oeles fest, welcher sich leicht vom flüssigen Theile abpressen lässt, und besondere Festigkeit, ja selbst Farblosigkeit besitzt. Ob diese Masse nicht in gewissen Fällen bei der Seifen- und Kerzenerzeugung vortheilhafte Verwendung finden könne, muss dem Urtheile des Praktikers überlassen bleiben. Nach 40stündigem Stehen in der Kälte, erstarrte endlich die ganze Menge des zum Versuche benutzten Cocosnussöles. Da nur ungefähr 120 Grm. Fett zur Erhitzung dienten, so steht der Analogie nach mit anderen Fetten zu erwarten, dass bei ähnlicher Behandlung grossen Mengen Cocosnussöles der Er-

*) Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch., math.-naturw. Cl. Bd. XII, p. 80.

starrungspunkt auf eine noch weit geraumere Zeit hinausgeschoben werden würde. Bemerkenswerth bleibt ferner die Farblosigkeit des erhitzt gewesenen Oeles, sowie endlich die Thatsache, dass der eigenthümliche Geruch dieses Pflanzenfettes nach dem Erhitzen viel stärker als vor demselben hervortrat.

Mohnöl. Zu den vielfachen Anwendungen, welche das Mohnöl findet, wurde von Amici in neuerer Zeit noch eine gesellt, nämlich die bei den stärksten Objectivsystemen seiner Mikroskope die Rolle eines lichtbrechenden und farbenzerstreuenden Mediums statt des Glases zu übernehmen und so möglichsten Aplanatismus zu bedingen. Für diesen Zweck muss aber das Mohnöl fast farblos sein, welche Eigenschaft das im Handel vorkommende Product höchst selten besitzt. Selbst das gebleichte Mohnöl für Maler etc. hat noch immer eine lichtgelbe oder grünliche Farbe, welche die Vollkommenheit des mikroskopischen Bildes beeinträchtigt.

Ich versuchte daher für den in Rede stehenden Zweck das Mohnöl ähnlich wie das Palmöl zu behandeln. Sogenanntes höchst raffinirtes, blassgelb gefärbtes Mohnöl wurde unter Lichtzutritt durch 30 Stunden bis 130° C. erhitzt. Das Oel erschien nachher dunkler gelb gefärbt und hatte einen ranzigen Geruch angenommen. Je höher in der Folge die Temperatur stieg, desto dunkler erschien das Oel, so dass endlich bei 180° der Versuch unterbrochen wurde. Nun liess ich aber Mohnöl in einer Porcellanschale bei vollem Licht- und Luftzutritt über einer Wasserschicht durch fünf Stunden zwischen 90 und 95° erhitzen. Das Oel war jetzt vollkommen entfärbt und besass nur einen etwas ranzigen Geruch. Durch dieses einfache Verfahren wird also das Mohnöl völlig gebleicht und zu mikroskopischen Zwecken verwendbar gemacht, vorausgesetzt, dass man die Erhitzung über der Massenschichte lange genug andauern lässt. Unterbricht man hingegen den Bleichversuch vor der Zeit, so erscheint das Mohnöl im heissen Zustande zwar vollkommen farblos, nimmt aber nach dem Erkalten eine schwach gelbliche oder grünliche Farbe an.

4*

IV. Chemische Analyse einiger österreichischer Kalksteine.

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die Resultate einiger Kalksteinanalysen, welche im Laufe mehrerer Jahre von mir ausgeführt wurden, und über deren Gang, als dem gewöhnlich Befolgten, keine weitere Bemerkung nöthig erscheint. Die Zusammensetzungen beziehen sich übrigens durchgängig auf bei 100° getrocknete Substanz.

Bestandtheile.	Kalkstein von				
	d. Hinterbrühl.	Goldenkron.	d. Sulz.	Przedmost.	Stockerau.
Eisenoxydul	1,235	—	—	Spur	—
Eisenoxyd	—	0,095	} 1,046	—	1,148
Thonerde	0,011	—	}	0,088	0,212
Manganoxydul	Spuren	—	Spuren	—	Spuren
Magniumoxyd	21,617	0,025	0,553	0,051	0,271
Calciumoxyd	30,201	55,890	54,304	52,257	54,452
Kaliumoxyd u. Natriumoxyd	Spuren	—	—	Spuren	Spuren
Kieselsäure	0,173	—	0,476	1,947	0,380
Phosphorsäure	—	—	—	Spuren	Spuren
Schwefelsäure	Spuren	—	—	Spuren	—
Kohlensäure	46,588	43,916	43,148	41,116	43,083
Wasser	0,081	0,022	0,007	0,091	0,152
Bitumen	0,093	—	—	4,233	0,146
Summe in Gewichtsth.	99,999	99,948	99,534	99,783	99,844

Der Kalkstein aus der Hinterbrühl in Niederösterreich wird als Rohmaterial zur Kalkerzeugung geschätzt und dient auch zur Darstellung hydraulischen Kalkes. Er ist ziemlich porös und hat eine ins Graue ziehende Farbe. Mit Ausserachtlassung der in kleinen Mengen vorhandenen Kieselsäure, des Eisenoxyduls und der Thonerde entspricht die Zusammensetzung dieses Kalksteines fast genau der Formel:

$$MgO, CO_2 + CaO, CO_2.$$

Der Kalkspath von der Sulz bei Kaltenleutgeben in Niederösterreich wird zur Erzeugung eines vortrefflichen Baukalkes benutzt. Er brennt sich jedoch nach der Aussage der Kalkbrenner etwas schwerer als der gewöhnliche Kalkstein. Der Doppelspath von Goldenkron in Böhmen erscheint in meist schönen und farblosen jedoch verhältnissmässig kleinen Rhomboëdern. Der Kalkstein von

Przedmost in Mähren besitzt dunkelgraue Farbe und ziemliche Dichte, brennt sich jedoch rasch sehr schön weiss. Er liefert einen sehr gesuchten Baukalk, der selbst bis Wien verführt wird. Von den 1,947 p.C. Kieselsäure, welche der Kalkstein enthält, sind 0,851 p.C. als lösliche Kieselsäure vorhanden.

Endlich der Kalkstein aus der Umgegend von Stockerau in Niederösterreich wird vielfach zur Gewinnung eines vortrefflichen Baukalk benutzt und findet im gebrannten Zustande in bedeutender Menge auch zu chemisch-technischen Processen Verwendung.

V. Chemische Untersuchung des Wassers des Iser-Flusses in Böhmen.

Für den Fabriksbetrieb ist es oft von grossem Belange, die mittlere Zusammensetzung des zu gewissen chemisch-technischen Operationen benutzten Fluss- oder Quellwassers zu kennen. Diess gilt vorzugsweise für Färbereien, Kattundruckereien etc , da von den Bestandtheilen des Wassers das Gelingen so mancher zarten Farbe sowie das Feuer derselben abhängt. Daher üben in neuester Zeit die Bestandtheile des zur Verfügung stehenden Wassers häufig Einfluss auf den Bezug und die Zusammensetzung von Farbstoffen, Farbteigen und Beizmitteln. Dieser Umstand veranlasste auch die chemische Untersuchung des Iser-Wassers, womit ich vom jetzigen Besitzer der berühmten Cosmanoser Druckfabrik, Herrn Friedrich Leitenberger, betraut wurde.

Der Fluss Iser, Isara auch Gezara genannt, führt seinen Namen von dem böhmischen Worte Gizaro, gleichbedeutend mit Sumpf oder See. Die ersten Quellen davon entspringen im westlichen Isergebirge (Bunzlauer Kreis), welche sich dann in den Torfmooren am südöstlichen Abhange des Wohlischen Kammes zuerst in den Gebirgsbach Iser sammeln. Dieser durchsetzt die sumpfige Iserwiese und wird alsdann von einer Reihe starker Gebirgsbäche wie dem Lämmerwasser, Kobelwassser, Brachwasser, Ziegenfluss, Frühstückwasser, Walzelsbornbach, bereichert.

Bei Neuwelt fliesst unterhalb Rochlitz (Roketnic) die im Riesengebirge entspringende Mummel zu. Ebenso vereinigt sich mit der Iser nach Aufnahme vieler kleiner Wässer bei Wichowa die am Kesselberge der westlichen Sudeten entspringende kleine Isar. Diess sind die wasserreichsten Zuflüsse. Weiter nimmt die Iser noch bei Ribnic den Rupersdorfer und bei Semil den Wolesskabach, sowie bei Klein-Kamenic den starken Deschenbach auf, der ihr alle Gewässer vom Südabhange der Sudeten zuführt. Bei Eisenbrod folgt der Bach Zerdowink, bei Turnau der Pozelka, bei Zasadka der Mohelka, endlich bei Backofen der Bula, womit die Reihe der bemerkenswerthen Zuflüsse bis Cosmanos abgeschlossen ist. Die vom Ursprunge an durchlaufene Strecke umfasst beiläufig 12 geographische Meilen. Unterhalb Cosmanos nimmt die Iser bei Jungbunzlau nur noch den Klenice auf und ergiesst sich zwischen Tauschin und Brandeis nach etwa 5,5 Meilen langem Laufe in die Elbe.

Das zur Analyse dienende Wasser wurde zu Cosmanos anfangs September 1857 aus der Mitte des Flusses geschöpft, zu welcher Zeit der Wasserstand der Iser der normale und das Wasser selbst nicht durch Regengüsse getrübt war, in welch letzterem Zustande es zum Fabrikgebrauch oft unbrauchbar ist. Das in grossen Flaschen übersandte Wasser zeigte sich klar, farb- und geschmacklos. Es reagirte schwach alkalisch. Die Dichte betrug nach einer sehr sorgfältigen Bestimmung bei 15° C. 1,00037, jene des reinen Wasser gleich Eins gesetzt.

Die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile: Natron, Kalk, Magnesia; Eisenoxydul, Thonerde und Ammoniak Spuren, ferner: Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure und Spuren von Phosphorsäure sowie Kieselsäure, endlich organische Substanzen. Beim Kochen des Wassers entstand keine Trübung, daher keine doppeltkohlensauren Salze im selben gelöst sein können, wie denn auch freie Kohlensäure vollständig fehlte.

Quantitative Analyse.

Bestimmung des Chlors. I. 2000 Grm. Wasser gaben nach der Decantationsmethode 0,02705 Grm. Chlorsilber. II. Dieselbe Wassermenge lieferte durch Abfiltriren bestimmt 0,0265 Grm. Chlorsilber. 1000 Gewichtstheile Wasser enthalten also im Mittel 0,00331 Gewichtstheile Chlor.

Bestimmung der Schwefelsäure. I. 2000 Grm. Wasser gaben 0,0501 Grm. schwefelsauren Baryt. II. 2000 Grm. Wasser lieferten 0,0499 Grm. des Barytsalzes. In 1000 Gewichtstheilen sind daher im Mittel 0,00857 Gewichtstheile Schwefelsäure.

Bestimmung des Natriumoxydes. Das im Wasser vorhandene Natron wurde nach vollkommener Ausfällung der alkalischen Erden als schwefelsaures Natron gewogen. Es entsprachen 2000 Grm. Wasser 0,0089 Grm. schwefelsauren Natron. Somit wären in 1000 Gewichtstheilen Wasser 0,00194 Gewichtstheile Natriumoxyd gelöst.

Bestimmung des Calciumoxydes. I. 2000 Grm. Wasser lieferten 0,1808 Grm. kohlensauren Kalk. II. 4000 Grm. hingegen 0,3609 Grm. der Kalkverbindung. 1000 Gewichtstheilen Wasser entsprechen daher im Mittel 0,05055 Gewichtstheile Calciumoxyd.

Bestimmung des Magniumoxydes. 2000 Grm. Wasser gaben 0,0031 Grm. zweibasig phosphorsaure Magnesia. In 1000 Gewichtstheilen Wasser finden sich hiernach 0,00056 Gewichtstheile Magnesia.

Bestimmung der fixen Bestandtheile und der organischen Substanzen. I. 2000 Grm. Wasser abgedampft und bei 128° C. getrocknet gaben 0,22106 Grm. Rückstand. II. 3400 Grm. liefern abgedampft und bei 120° getrocknet 0,3769 Grm. Rückstand. Es sind demgemäss in 1000 Gewichtstheilen Wasser gelöst 0,11067 Gewichtstheile fester Körper. Der Rückstand von I. gab geglüht, dann mit kohlensaurem Ammoniak betropft und wieder bis zum Beginn des Glühens erhitzt einen Gewichtsverlust von 0,0272 Grm. Der Rückstand von II. in gleicher Weise behandelt gab 0,0484 Grm. Verlust. 1000 Gewichtstheile enthalten also im Mittel 0,01392 Gewichtstheile organischer Substanzen.

Fasst man die obigen Resultate zusammen, so enthält das Wasser der Iser in 1000 Gewichtstheilen nach der directen Gewichtsbestimmung:

Natriumoxyd	0,00194	Gewichtstheile.
Ammoniumoxyd	Spuren	
Calciumoxyd	0,05055	„
Magniumoxyd	0,00056	„
Thonerde, Eisenoxydul	Spuren	
Chlor	0,00331	„
Schwefelsäure	0,00857	„
Phosphorsäure, Kieselsäure	Spuren	
Kohlensäure	—	
Organische Substanzen	0,01392	„

Berechnet man hiennach die näheren Bestandtheile des Iser-Wassers, so folgen für 1000 Gewichtstheile:

Chlornatrium	0,00387	Gewichtstheile,
Kohlensaures Ammoniak	Spuren	
Kohlensaurer Kalk	0,07955	„
Schwefelsaurer Kalk	0,01457	„
Chlormagnium	0,00133	„
Phosphorsaure Thonerde, Kohlensaures Eisenoxydul, Kieselsäure	Spuren	
Organische Substanzen	0,01392	„
Zusammen:	0,11324	Gewichtstheile,
direct wurden gefunden	0,11067	„

somit zeigte sich nur ein Unterschied von 0,00257 Gewichtstheilen.

Dieses Resultat erweiset das Iserwasser im normalen Zustande als eins der reinsten Flusswässer, und es mag der geringe Gehalt an gelösten Körpern zum Theil der Absorptionsfähigkeit der Torfmoore für salzartige Verbindungen zuzuschreiben sein, welche Moore die Iser und ihre Zuflüsse in weiten Strecken durchströmen. Schliesslich kann nicht unerwähnt bleiben, dass alle mit II. bezeichneten Bestimmungen vom Herrn Jos. Schreder ausgeführt wurden.

VI. Ueber die Bestimmung des Säuregehaltes im Weine und Weinmoste.

Seit Gall und Petiot zweckentsprechende Veredlungsweisen der Weine auffanden, ist das Hauptaugenmerk der Oenologen auf die Ermittelung des sogenannten Säuregehaltes derselben, sowie ihrer Moste gerichtet. Nach den neuesten Untersuchungen kommen aber im Weine neben der Weinsäure, theils frei, theils an Basen gebunden, noch Oenanthsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gerbsäure, Kohlensäure, Milchsäure, Traubensäure etc. vor, von welchen Säuren die meisten schon im Moste enthalten sind. Eine leicht ausführbare quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren muss jedoch gegenwärtig als unmöglich erklärt werden. Darum begnügt man sich in der Praxis damit, den Gesammtsäuregehalt des Weinmostes und Weines mittelst einer Basis (Ammoniak) derartig zu ermitteln, dass man nach der Titrirmethode die zur Neutralisation erforderliche Menge der Basis bestimmt und hiernach einen Schluss auf den Säuregehalt der geprüften Flüssigkeit zieht. Wie zu ersehen, liefert diess Verfahren nebst der Menge der freien Säure, wenn man nämlich durch Rechnung auf eine bestimmte Säure reducirt, auch die bloss halb gebundene, dass heisst jene Säuremenge, welche das Vorhandensein saurer Salze bedingt. Obschon es nun richtiger wäre, nicht auf eine bestimmte Säure zu beziehen, sondern den Säuregehalt bloss nach der zur Neutralisation erforderlichen Basismenge zu bemessen, so hätte dieses Verfahren für den Empiriker doch manchen Nachtheil. Für vom Praktiker auszuführende Wein- und Mostproben ist es daher am zweckmässigsten, die zur Neutralisirung benöthigte Basis als bloss von Weinsäure bedingt in Rechnung zu ziehen, somit den Säuregehalt des Weines und Mostes ausschliesslich von dieser Säure herrührend anzunehmen. Diess lässt sich um so mehr rechtfertigen als die übrigen erwähnten Säuren nur in unbedeutenden Mengen im Weine und Moste vorkommen und selbst einige davon betreffs des Aequivalentes der Weinsäure sehr nahe *stehen*, vorausgesetzt, dass man letz-

tere als einbasig, gleich $C_4H_2O_5$ annimmt. Der praktischen Ausführung der Säurebestimmung stehen jedoch weit grössere Hindernisse entgegen. als man nach der so einfachen Theorie derselben glauben sollte. In der That sucht man vergeblich in den chemisch-technologischen Handbüchern und den vielen Werken über Gährungschemie und Weinbereitung nach einer für den Weinerzeuger leicht ausführbaren und dennoch sicheren Methode. Die Schwierigkeiten liegen nicht nur in der Unbeständigkeit des meist als Probeflüssigkeit vorgeschriebenen Ammoniaks, sondern auch in der Nothwendigkeit eine möglichst genaue Ermittelung des angenommenen Weinsäuregehaltes vornehmen zu müssen, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, einen dem ganzen Säuregehalte gleichen Fehler zu begehen *), und endlich in der Anwendung der Lakmustinctur als sogenanntem Wächter. Zufolge der blauvioletten Farbe der verdünnten Tinctur ist es nämlich im Allgemeinen schwer, den richtigen Neutralitätspunkt im Tageslichte bei Titrirproben zu erkennen, aber speciell bei Weinproben stört die Weinfarbe derart, dass man bei stark verdünnten Probeflüssigkeiten leicht um 0,5 bis selbst 2 C.C. mehr oder weniger zufügen kann, ohne sicher die erfolgte Sättigung zu erkennen: diess gilt besonders bei Rothweinen. Bei Lampen- oder Kerzenlicht, mit Hülfe dessen man häufig in den Kellereien arbeiten soll, wird die Säureprobe sogar geradezu unmöglich, weil bei dieser Beleuchtung selbst die gewöhnliche blaue Lakmustinctur stark geröthet erscheint. Dasselbe gilt auch von solchen Weinen, welche entweder im natürlichen Zustande oder behufs einer angestrebten Verbesserung Gerbsäure im Ueberschusse enthalten, in welchem Falle, wie man sich leicht überzeugt, durch Zufügung der Probeflüssigkeit der Wein, selbst ohne Lakmustinctur mit der Neutralisirungsflüssigkeit versetzt, noch vor der Sättigung, eine immer dunklere und endlich intensiv bräunlichschwarze Färbung annimmt, die jede Beurtheilung des Neutralitätspunktes verhindert.

*) Man lese nur das ungenaue Verfahren in Hellenthal's so verbreitetem Hülfsbuche für Weinbesitzer etc. 7. Aufl. Pesth 1859. p. 35.

Es gelang mir, die durch Verwendung der Lakmustinctur bedingten Uebelstände der in Rede stehenden Probe dadurch zu heben, dass ich diese Tinctur durch käufliches flüssiges Blauholzextract von ungefähr 1,036 Dichte (5° Beaumé) ersetze. Das Blauholzextract in kleinen Mengen neutralen Flüssigkeiten beigemischt ertheilt selben eine tief goldgelbe Farbe, welche durch Säurezusatz lichter wird und bei dem kleinsten Ueberschuss eines Alkalis ins intensiv Purpurviolette übergeht. Diese Farbenänderungen sind sowohl bei Tages- als Lampenlicht scharf wahrnehmbar und deutlich selbst in Rothweinen, wenn man selbe genügend mit Wasser verdünnt. Die Empfindlichkeit dieses neuen Wächters erweiset sich so gross, dass, wenn man 200 C.C. Wasser mit 10 Tropfen davon versetzt und dann 0,1 C.C. Zehntel-Normal-Aetznatronlösung zufliessen lässt, noch die intensivste Reaction eintritt. Dieser Empfindlichkeit wegen dürfte sich das Blauholzextract als Wächter auch zu anderen Proben als Säurebestimmungen im Moste und Weine eignen, vorausgesetzt, dass keine Körper vorhanden sind, welche mit dem Hämateïn unlösliche Verbindungen bilden.

Aber auch die übrigen gerügten Schwierigkeiten bei den Säurebestimmungen im Moste und Weine lassen sich leicht umgehen, wenn man nach folgender Weise verfährt:

a) Säurebestimmung im Weinmoste.

10 C.C. Most werden in einem möglichst engen und genau getheilten Maasscylinder sorgfältig abgemessen, in einen weiteren und grösseren Cylinder umgefüllt, mit destillirtem oder Regenwasser nachgespült und schliesslich so viel Wasser zugegeben, dass die Flüssigkeit nahezu das Volum von 200 C.C. einnimmt. Nun setzt man 10 Tropfen Blauholzextract von obgenannter Concentration mittelst eines Rührstabes zu, mischt gut und lässt endlich aus einer 25 bis 30 C.C. fassenden und in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Quetschhahn-Bürette unter fleissigem Umrühren so lange Zehntel-Normal-Aetznatronlösung zufliessen bis die anfänglich rein gelbe Farbe intensiv, wenn auch schmutzig *purpurviolett* geworden ist. Den Schluss

des Versuches bildet eine mittelst eines genauen Aräometers vorzunehmende Dichtenbestimmung des Mostes.

b) Säurebestimmung im Weine.

Da der Wein gegenüber seinem Moste namhafte Mengen Kohlensäure enthält, welche ihm einen erfrischenden Geschmack ertheilt, und die man als wesentlichen Bestandtheil des Weines und nicht zum sauren Geschmack beitragend ansieht, so muss man, wenn die Kohlensäure nicht als Weinsäure gefunden werden soll, selbe vor Ausführung der Säureprobe entfernen. Diess geschieht hinlänglich durch Schütteln des zu prüfenden Weines in einer damit halbgefüllten Flasche, welche heftige Bewegung, unter öfterem Lüften des Flaschenstöpsels, durch etwa acht Minuten fortgesetzt, genügt, um die meiste im Weine enthaltene Kohlensäure auszutreiben. Ist diess erfolgt, so wird die eigentliche Säureprobe genau wie sub a angeführt, vorgenommen.

c) Berechnung der erhaltenen Resultate.

Die Berechnung des Säuregehaltes ist sowohl für Moste als Weine dieselbe und äusserst einfach, denn bezeichnet man mit:

S den Säuregehalt des Mostes oder Weines in Gewichtsprocenten, bezogen auf Weinsäure von der Zusammensetzung $C_4H_2O_5$,

D die der zu prüfenden Flüssigkeit zukommende Dichte ohne Rücksicht auf die Temperatur und

C die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter von Zehntel-Normal-Aetznatronlösung, so wird:

$$S = \frac{0{,}066 \cdot C}{D} \qquad \text{I.}$$

Wollte man hingegen die Säuremenge erfahren, welche in irgend einer landesüblichen Maasseinheit auf eine ebenfalls beliebige Gewichtseinheit bezogen vorkommt, so dient hierzu, wenn:

C und D die obige Bedeutung haben,

S' den Säuregehalt in dem gewählten Maasse und in dem verlangten Gewichte bedeutet, sowie

g das auf die gewünschte Gewichtseinheit bezogene Gewicht des gegebenen Flüssigkeitsmaasses, die allgemeine Gleichung:

$$S' = \frac{0{,}00066 \, . \, C \, . \, g}{D} \qquad \text{II.}$$

Diese Relation geht für den besonderen Fall, dass die gewählte Maasseinheit der Wiener Eimer und die Gewichtseinheit das Wiener Pfund ist, da nach Stampfer bei 15° C., $g = 100{,}88$ Wiener Pfund ist*), über in:

$$S' = \frac{0{,}06658 \, . \, C}{D} \qquad \text{III.}$$

welche Gleichung also nur für die Temperatur von 15° strenge richtig ist, jedoch mit für die Praxis hinlänglicher Genauigkeit auch bezüglich anderer Temperaturen Verwendung finden kann. Ueberhaupt gelten die gegebenen Gleichungen nur zur Berechnung von Resultaten, welche die vom Praktiker gewünschte Genauigkeit besitzen. Diess erhellt schon aus dem Umstande, dass selbe die Temperatur der geprüften Flüssigkeiten unberücksichtigt lassen. Der eigentliche Versuch kann aber bei Benutzung aller nöthigen Correctionen äusserst genaue Resultate liefern, da jeder Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Aetznatronlösung nur 0,0066 Grm. Weinsäure entspricht.

Da eine in dieser Beziehung erschöpfende Vervollständigung des Gesagten zu weit führen würde, so beschränke ich mich auf die Angabe, dass, richtige Theilung des Messcylinders und der Bürette, sowie genauen Titer der Probeflüssigkeit vorausgesetzt, die Correctionen betreffs der Temperatur, Functionen der Differenz des Normales und der Beobachtungstemperatur, sowohl für die Messgefässe als die abzumessenden Flüssigkeiten sind, und dass Gleiches auch für die nöthigen Dichtenbestimmungen gelte. Da glücklicherweise die ersteren Correctionen sich zum Theil aufheben, so resultirt selbst für Controllproben des Chemikers aus deren Vernachlässigung kein $\pm 0{,}001$ Gewichtsprocente übersteigender Fehler. Wohl aber kann unter gewissen Umständen durch die starke Dichtenände-

---

*) Denkschriften der kais. Acad. d. Wissensch. Mathem.-naturw. Classe. Bd. III, p. 239.

rung der Flüssigkeit je nach deren Temperatur ein Fehler von mehr als 0,05 Gewichtsprocent bedingt sein, welcher bei guten Mosten oder Weinen nahezu $\frac{1}{10}$ des Säuregehaltes ausmacht.

Um auch diesen Fehler zu vermeiden, genügt es, die unmittelbar gefundene Dichte D, durch $\pm c . dt$ zu corrigiren, in welcher Correction dt den Unterschied zwischen der beobachteten und der Normaltemperatur in Graden Celsius bedeutet. Der Factor c ist strenge genommen eine von der Natur der geprüften Flüssigkeit und deren Dichte depentente Variable. Für vorliegenden Zweck genügt es jedoch, das c nur insofern variabel anzunehmen als es für alkoholhaltige oder alkoholfreie Flüssigkeiten in Verwendung kommt. — Mit Berücksichtigung dieser Correction geht nun für Säurebestimmungen im Weinmost Gleichung I. über in:

$$S = \frac{0{,}066 . C}{D \pm 0{,}00009 . dt} \qquad \text{IV.}$$

Gleichung II. in:

$$S' = \frac{0{,}00066 . Cg}{D \pm 0{,}00009 . dt} \qquad \text{V.}$$

und ebenso III. in:

$$S' = \frac{0{,}06658 . C}{D \pm 0{,}00009 . dt} \qquad \text{VI.}$$

Für Weine folgt hingegen statt I.:

$$S = \frac{0{,}066 . C}{D \pm 0{,}00016 . dt} \qquad \text{VII.}$$

statt Gleichung II.:

$$S' = \frac{0{,}00066 . Cg}{D \pm 0{,}00016 . dt} \qquad \text{VIII.}$$

und endlich statt der besonderen Gleichung III.:

$$S' = \frac{0{,}06658 . C}{D \pm 0{,}00016 . dt} \qquad \text{IX.}$$

In diesen sämmtlichen Gleichungen gilt im Nenner das + Zeichen für den Fall als die Beobachtungstemperatur bei der Dichtenbestimmung über dem Normale liegt, während für niedrigere Temperaturen das — Zeichen gebraucht werden muss.

Nach Auseinandersetzung des Wesens der vorgeschlagenen Säurebestimmung im Moste und Weine dürften je-

doch einige weitere Bemerkungen hierüber nicht überflüssig sein. Vor Allem zeigt sich die Erkennung des Neutralitätspunktes gerbsäurereicher Weine selbst bei Anwendung des Blauholzextractes als Wächter erschwert. Der reine, das heisst nicht mit dem Farbstoffextract vermischte Wein, wird nämlich durch die Alkalizugabe, in dem Maasse als die freien Säuren gesättigt werden, immer dunkler ins Grünlichgraue gefärbt. Eine Täuschung kann aber bezüglich der eingetretenen Neutralisation bei der vorgeschlagenen Probe dennoch nicht erfolgen, weil vor der Neutralisirung im durchgelassenen Lichte der mit Blauholzextract vermischte Wein keine Spur einer purpurvioletten Färbung zeigt, welche jedoch bei erreichter Neutralität allsogleich sowie unverkennbar erscheint und somit die Beendigung des Versuches anzeigt. Ebenso kann für sehr genaue Versuche des Chemikers eine Controllbestimmung durch Zurücktitrirung mittelst Oxalsäure, ähnlich wie bei anderen Titrirmethoden gemacht werden, deren Ausführung, sowie Berechnung sich als bekannt voraussetzen lässt. Endlich kann man, wenn es wünschenswerth erscheinen sollte, die Kohlensäure eines Weines zweckentsprechend genau neben den übrigen vorhandenen als Weinsäure betrachteten Säuren quantitativ ermitteln. Es unterbleibt zu diesem Behufe das bei der Weinsäureprobe sub b vorgeschriebene Schütteln, indem man den Gesammtsäuregehalt wie beim Moste sub a bestimmt. Hierauf wird eine zweite 10 C.C. betragende Menge Weines durch etwa 10 Minuten gekocht, wodurch alle Kohlensäure entweicht und schiesslich wieder wie sub a verfahren. Der Unterschied der beim ersten und zweiten Versuch gefundenen Säuremenge giebt den Gehalt des Weines an Kohlensäure. Diese Bestimmung fällt freilich etwas zu gross aus, weil nebst der Kohlensäure beim Kochen sich auch Essigsäure verflüchtigt, allein da der gewöhnliche Wein nur unbedeutende Mengen letzterer Säure enthält, und selbst diese während der kurzen Kochdauer sich nicht vollständig verflüchtigen, verdient der hierdurch begangene Fehler keine weitere Berücksichtigung.

V.
Notizen.

1) *Trennung der Magnesia von den Alkalien.*

G. Chancel (*Compt. rend. t. L, p.* 94) führt dieselbe auf die Weise aus, dass er die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak und freiem Ammoniak ausfällt, und aus dem Filtrat die überschüssige Phosphorsäure durch Silber wegschafft, wie er früher bei Bestimmung der Phosphorsäure beschrieben hat (s. dies. Journ. LXXIX, 222). Zu dem Zwecke wird das Filtrat vom Magnesianiederschlag zur Trockne abgedampft, vorsichtig bis zur Vertreibung der Ammoniaksalze geglüht, der Rückstand in Wasser aufgenommen und salpetersaures Silberoxyd und ein schwacher Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd zugesetzt. Sind die Alkalien als Chlorüre vorhanden, so braucht man den hierbei entstehenden Niederschlag gar nicht abzufiltriren, auch ist es dann nicht nöthig kohlensaures Silberoxyd zuzusetzen, sondern nur so viel salpetersaures, dass nach Ausfällung des Chlors noch Silber im Filtrat ist. Hat sich das phosphorsaure Silber gut abgesetzt, so filtrirt man, schafft aus dem Filtrat das überschüssige Silber durch Salzsäure weg und verfährt nun mit dem nur die Chlorüre der Alkalien enthaltendem Filtrat wie gewöhnlich. Es darf dieses Filtrat aber nicht in Platingefässen eingedampft werden, weil es etwas Königswasser enthält. Reines phosphorsaures Ammoniak stellt sich der Verf. dar durch Zersetzung von phosphorsaurem Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrats vom Schwefelblei und Sättigen mit Ammoniak.

---

2) *Kupfergehalt von Mineralwässern.*

Bechamp (*Compt. rend. t. LI, p.* 213) hat im Mineralwasser von Balaruc einen nicht unbedeutenden Kupfergehalt nachgewiesen. Auf schwefelsaures Kupferoxyd berechnet entspricht derselbe 14 Centigrm. des letzteren in 10 Liter Wasser. Moitessier hat seitdem auch in andern Wässern Kupfer aufgefunden.

VI.

Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen; über das Acetylen oder den Vierfach-Kohlenwasserstoff und seine Derivate.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. L, p. 805.)

1) Die zwei einfachsten Kohlenwasserstoffe, das Sumpfgas C_2H_4 und das ölbildende Gas C_4H_4 sind Typen für eine Reihe von Verbindungen, die durch dieselbe allgemeine Formel ausgedrückt werden können; es entsprechen dem Sumpfgas die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{2n}H_{2n+2}$, dem ölbildenden Gas die mit der Formel $C_{2n}H_{2n}$, und jeder einzelne liefert wieder zahlreiche Derivate, einen Alkohol, ein Aldehyd, eine Säure, Chlorür etc.

Im Nachfolgenden werde ich einen dritten gleichfalls gasförmigen Kohlenwasserstoff beschreiben, der eine ebenso einfache Formel hat und gleichfalls der Typus einer nicht weniger zahlreichen und wichtigen Reihe von Verbindungen ist: es ist diess das *Acetylen*, oder der Vierfach-Kohlenwasserstoff von der Formel C_4H_2, der Typus für die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n-2}$. *)

2) Das Acetylen entsteht jedesmal, wenn man durch eine rothglühende Röhre ölbildendes Gas, Dampf von Alkohol, von Aether, Aldehyd oder von Holzgeist leitet, oder wenn Dampf von Chloroform auf rothglühendes metallisches Kupfer einwirkt; das Acetylen ist ein Bestandtheil des Leuchtgases; Aether liefert dasselbe in grösster Menge.

3) Auf die eine oder andere Weise dargestellt ist das Acetylen immer gemischt mit einer grossen Menge fremder Gase; es muss daher in eine bestimmte Verbindung umgewandelt werden, durch deren Zersetzung man es rein erhält.

---

*) Es ist diess jedenfalls derselbe Kohlenwasserstoff, welchen E. Davy bei Behandlung der schwarzen Masse, die bei der Kaliumbereitung übergeht, mit Wasser erhielt, Gmelin's *Klume*. S. Gmelin's Handbuch d. Chemie. 4. Bd. p. 509. D. Red.

Diese Verbindung ist identisch mit der rothen und detonirenden Verbindung, welche Quet entdeckt hat (siehe das folgende Heft), als er eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung auf die Gase wirken liess, welche durch Zersetzung des Alkohols mittelst des elektrischen Funkens oder mittelst Wärme entstehen; dieselbe Verbindung ist von Böttger (dies. Journ. LXXVI, 224) beschrieben worden; keiner der beiden Chemiker hat aber das Gas untersucht, welches sich beim Auflösen der Verbindung in Salzsäure entwickelt.

Dieses Gas ist das Acetylen; es hat folgende Eigenschaften:

4) Das *Acetylen* ist ein farbloses, im Wasser ziemlich lösliches, unangenehm und charakteristisch riechendes Gas, es brennt mit stark leuchtender und russender Flamme. Mit Chlor gemischt detonirt es fast sogleich mit Abscheidung von Kohle, selbst im diffusen Lichte. Ich konnte es weder durch Druck noch durch Kälte flüssig machen. Seine Dichte ist 0,92.

1 Vol. Acetylen giebt im Eudiometer verbrannt 2 Vol. Kohlensäure unter Aufnahme von $2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff. Diess Resultat, sowie seine Dichte führt zur Formel:

C_4H_2 (4 Volumen entsprechend).

Unter allen gasförmigen Kohlenwasserstoffen enthält also das Acetylen am wenigsten Wasserstoff; es stimmt diess mit seiner Stabilität überein.

Seine procentische Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Benzins, $C_{12}H_6$, und des Styrols, $C_{16}H_8$; diese beiden sind aber flüssig und ihr Dampf ist dichter.

Endlich unterscheidet sich:

das Acetylen C_4H_2
vom Aldehyd $C_4H_4O_2$
und vom Glykol $C_4H_6O_4$

nur durch die Elemente von Wasser. Ich konnte das Acetylen aber aus beiden Verbindungen auch bei niederer Temperatur nicht erhalten.

5) Die chemischen Eigenschaften des Acetylens kann man kurz bezeichnen, indem man sagt, es besitzt die meisten wesentlichen Eigenschaften des ölbildenden Gases,

von dem es sich nur durch 2 Aeq. Wasserstoffe unterscheidet. Es liefert mit diesem paralelle Derivate, indem es sich mit Brom, Schwefelsäure, mit den Elementen von Wasser oder mit Wasserstoff vereinigt. Es würde leicht sein, die auf diese Resultate gestützten Schlüsse zu verallgemeinern, wenn man Glied für Glied mit den Derivaten des ölbildenden Gases vergleicht.

Ich werde erst später eine nähere Beschreibung von dem Acetylenbromür, $C_4H_2Br_2$ geben, sowie Analysen anführen, von den Verbindungen, welche das Acetylen mit dem Kupferchlorür, dem salpetersauren Silber- und Quecksilberoxyd giebt, sowie auch von den ähnlichen Verbindungen, welche das ölbildende Gas mit den Silber- und Quecksilbersalzen giebt. Die Existenz, die Art der Bildung und die Eigenschaften dieser Verbindungen scheinen mir neues Licht über die Constitution der knallsauren Verbindungen zu verbreiten.

6) Die *Acetylschwefelsäure* erregt besonderes Interesse; sie entsteht aus Acetylen, genau so wie die Aethylschwefelsäure mittelst ölbildenden Gases. In beiden Fällen findet Absorption des Gases nur mit concentrirter Schwefelsäure und bei heftigem, lange fortgesetztem Schütteln statt.

1 Liter Acetylen bedarf zu seiner Absorption längere Zeit als 1 Liter ölbildendes Gas; es erfordert 1 Stunde Zeit bei 4000 Erschütterungen.

Nach beendigter Absorption verdünnt man die Säure sehr vorsichtig mit Wasser, sättigt mit kohlensauren Baryt und verdampft; es bilden sich dann sehr schöne Krystalle von acetylschwefelsaurem Baryt.

7) Statt mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, kann man destilliren; man erhält dann bei systematischen Rectificationen eine besondere Flüssigkeit, die etwas flüchtiger als Wasser, sehr veränderlich ist und ähnlich wie Aceton, aber ausserordentlich reizend riecht. Sie ist löslich in 10—15 Th. Wasser, wird daraus durch kohlensaures Kali gefällt, nicht aber, wie es scheint durch Chlorcalcium.

Ich betrachte *diese Flüssigkeit* als den Acetylalkohol

$C_4H_4O_2$, welcher vom gewöhnlichen Alkohol $C_4H_6O_2$ durch 2 Aeq. H verschieden ist.

Vorläufig begnüge ich mich, die Existenz aller dieser Verbindungen anzuzeigen, da die Schwierigkeit, welche die Darstellung grösserer Mengen von Acetylen darbietet, bis jetzt ein näheres Studium der Verbindungen nicht gestattet hat.

8) Schliesslich noch eine neue Beziehung zwischen dem Acetylen und dem ölbildenden Gas, welche sich auf ihre gegenseitigen Umwandlungen gründet. Ich habe oben gesagt, das Acetylen entstehe aus dem ölbildenden Gas und seinen Hydraten (Alkohol, Aether.) Diese Annäherung stützt sich aber auf verwickelte und in der Rothgluth eintretende Zersetzungen. Es ist mir gelungen, die umgekehrte Metamorphose bei niederer Temperatur auszuführen, d. h. das Acetylen in ölbildendes Gas umzuwandeln:

$$\underset{\text{Acetylen.}}{C_4H_2} + H_2 = \underset{\text{ölbildendes Gas.}}{C_4H_4}$$

Es genügt die bei Einwirkung des Acetylens auf amoniakalisches Kupferchlorür entstehende Verbindung mit Wasserstoff im Entstehungsmomente zu behandeln. Wasserstoff aus einer sauren Flüssigkeit entwickelt, gab nicht die erwünschten Resultate. Ganz anders ist es, wenn sich der Wasserstoff durch Wirkung von Zink auf Ammoniak bei Gegenwart der Acetylkupferverbindung entwickelt. Es entsteht dann ein Gas, welches sehr reich an ölbildendem Gas ist und nur Wasserstoff und ein wenig Acetylen enthält. Man trennt das ölbildende Gas und reinigt es nach einem von mir entdeckten Verfahren, dessen Beschreibung mich hier zu weit führen würde. Im Eudiometer zeigt es sich alsdann als vollkommen rein.

Hierbei sind zwei Punkte zu beachten:

1) Die Methode, Wasserstoff aus einer alkalischen Flüssigkeit bei Gegenwart einer organischen Verbindung zu entwickeln; eine Methode, welche sehr ausgedehnter Anwendung fähig zu sein scheint.

2) Die bestimmten Beziehungen zwischen dem Acetylen und dem ölbildenden Gas, Beziehungen, welche ge-

statten dem Acetylen oder ersten Kohlenwasserstoff seinen Platz in der systematischen Eintheilung der Verbindungen anzuweisen. Es ist der Ausgangspunkt der Acetylreihe, welche parallel mit jener der Derivate des gewöhnlichen Alkohols ist.

Die Acetylreihe ist besonders interessant durch die Einfachheit ihrer Verbindungen und ihre regelmässige Construction, welche ganz auf Synthese gegründet ist. Es derivirt das Acetylen regelmässig von seinem Fundamental-Kohlenwasserstoff und dieser selbst wird erhalten aus ölbildendem Gas und seinen Derivaten, oder aus Holzgeist und Chloroform, d. h. aus Derivaten von Sumpfgas.

Nun habe ich gezeigt, dass ölbildendes Gas oder Sumpfgas durch Synthese aus ihren Elementen erhalten werden können; dieselbe Darlegung lässt sich daher anwenden auf das Acetylen und die ganze Reihe von Verbindungen, welche dieser Kohlenwasserstoff auf synthetischem Wege bildet.

Nachschrift,

die Analyse des Leuchtgases betreffend.

Von E. Bacaloglo in Leipzig.

Das von Berthelot im Leuchtgase nachgewiesene Acetylen C_4H_2 erfordert, zu seiner quantitativen Bestimmung, die Erweiterung der von Bunsen (Gasometrische Methoden) auf Elayl und Ditetryl angewandten Formeln für den Fall von drei durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffen. Die Berechnung kann sehr einfach in folgender Weise geschehen. Es bezeichne:

x die Menge des Elayls,
y die des Ditetryls,
z die des Acetylens,
A die Summe ihrer Volumina,
B die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure,
C die entsprechende Contraction, so ergiebt sich:

1) $$x + y + z = A.$$

Da ferner

1 Vol. Elayl 2 Vol. Kohlensäure u. 2 Vol. Contr
1 „ Ditetryl 4 „ „ 3 „ ,
1 „ Acetylen 2 „ „ $\frac{3}{2}$ „ ,
entsprechen, so folgen noch die beiden Gleichungen

2) $$2x + 4y + 2z = B,$$

3) $$2x + 3y + \tfrac{3}{2}z = C,$$

und durch Auflösung derselben:

$$x = \frac{4C - 3B}{2}$$

$$y = \frac{B - 2A}{2}$$

$$z = B - 2(C - A).$$

Werden diese Formeln auf ein Beispiel angew wenn z. B. das Volumen der sämmtlichen schweren lenwasserstoffe A =
die gebildete Kohlensäure B =
die Contraction bei der Verbrennung C =
(Gasometrische Methoden S. 116) ist, so folgt:

Elayl	x =	0,360
Ditetryl	y =	0,298
Acetylen	z =	0,089
		0,747.

Bei der Berechnung der Gasanalyse a. a. O. sind die zwei ersteren mit Hülfe der Formeln

4) $$x + y = A$$

5) $$2x + 4y = B$$

6) $$2x + 3y = C$$

bestimmt worden. 4) und 5) gaben

Elayl	=	0,449
Ditetryl	=	0,298
		0,747.

4) und 6) gaben

Elayl	=	0,494
Ditetryl	=	0,253
		0,747.

Mit demselben Rechte können aber auch die b letzten Gleichungen 5) und 6) benutzt werden, wora

Elayl	=	0,360
Ditetryl	=	0,324
		0,702,

welche Zahlen noch grössere Abweichungen zeigen als die beiden ersteren, wahrscheinlich davon herrührend, dass der neue Kohlenwasserstoff C_4H_2 nicht mitberücksichtigt wurde.

VII.

Ueber das Verhalten der Korksäure zum Baryt und einen neuen Kohlenwasserstoff.

Von

A. Riche.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 304.)

Der Baryt reagirt in der Kälte nicht auf Korksäure, wenn man aber diese Säure mit überschüscigem Baryt erhitzt, so tritt gegen 80° eine sehr lebhafte Reaction ein, es entwickeln sich weisse Dämpfe und in der Vorlage condensirt sich eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit.

Bei der Destillation dieser Flüssigkeit geht der grösste Theil derselben bei 76° über, und dieser hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}$.

Diese Formel entspricht 4 Vol. Dampf; die Dampfdichte wurde gefunden = 3,17; berechnet 2,97.

Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$C_{16}H_{12}O_6, 2HO + 4BaO = C_{12}H_{14} + 4BaO, CO_2.$$

Die Verbindung ist sehr beweglich, stark lichtbrechend und hat bei 26° das spec. Gew. 0,671. Sie besitzt einen schwach aromatischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether; an einem brennenden Körper entzündet sich der Kohlenwasserstoff und brennt mit leuchtender, blaugesäumter Flamme. Wird trockenes Chlor hindurch geleitet, so tritt Erhitzung

ein und das Ganze wird schleimig; Brom und Jod greifen ihn ebenso an. Concentrirte Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls darauf ein, es entwickeln sich rothe Dämpfe, die Flüssigkeiten mischen sich aber nicht, wie bei Behandlung des Benzins mit Salpetersäure, der Kohlenwasserstoff bleibt oben; Schwefelsäure färbt ihn etwas violett.

Der Formel nach scheint sich dieser Kohlenwasserstoff der Reihe anzuschliessen, von welcher das Sumpfgas den Ausgangspunkt bildet; es ist aber wahrscheinlich, dass er nicht zu dieser, sondern zu einer damit isomeren Familie gehört. In der That, die Verbindung $C_{10}H_{12}$, welche das nächste niedere Glied ist, kocht bei 30°; hiernach müsste die Verbindung $C_{12}H_{14}$ bei 50° sieden, während ihr Kochpunkt bei 80° liegt.

Es ist wahrscheinlich (und das ist es, was ich zu beweisen suchte) dass die Reihe der zweibasischen Säuren, von der die folgenden Glieder bekannt sind:

Oxalsäure	$C_4O_6, 2HO$
Bernsteinsäure	$C_8H_4O_6, 2HO$
Pyroweinsäure	$C_{10}H_6O_6, 2HO$
Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_6, 2HO$
Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_6, 2HO$
Korksäure	$C_{16}H_{12}O_6, 2HO$
Sebacinsäure	$C_{20}H_{16}O_6, 2HO$

mit überschüssigem Baryt, Kohlenwasserstoffe geben, welche isomer und nicht identisch mit denen sind, welche die Reihe der Fettsäuren liefert, wovon die Ameisensäure das erste Glied ist.

VIII.
Ueber die zweibasischen organischen Säuren und einen neuen Kohlenwasserstoff aus der Oenanthylsäure.

Von

A. Riche.

(Compt. rend. t. L, p. 815.)

I Der Baryt giebt, wie ich in vorstehender Abhandlung gezeigt habe, bei seiner Einwirkung auf Korksäure einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ nach folgender einfacher Gleichung:

$$\underset{\text{Korksäure.}}{C_{16}H_{14}O_8} + 4BaO = C_{12}H_{14} + 4(BaO,CO_2).$$

II. Die Fettsäure $C_{20}H_{16}O_8, 2H$ giebt unter denselben Umständen eine gleiche Reaction und es entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff von der Formel:

$$C_{16}H_{18}$$

es ist $\underset{\text{Fettsäure}}{C_{20}H_{18}O_8} + 4BaO = C_{16}H_{18} + 4(BaO, CO_2)$.

Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, beweglich und leicht, er riecht ziemlich schwach, nicht unangenehm, siedet bei 126° und kann über Natrium und Phosphorsäure unverändert abdestillirt werden. Er brennt mit weisser leuchtender, blau gesäumter Flamme; ist unlöslich in Wasser, sehr gut löslich in Alkohol und in Aether; seine Dichte ist bei gewöhnlicher Temperatur 0,723. Drei Bestimmungen der Dampfdichte gaben 3,99; 3,99; 4,02. Die Rechnung giebt 3,93 für $C_{16}H_{18} = 4$ Vol.

Chlor und Brom greifen den Kohlenwasserstoff langsam an und geben ein Gemenge sehr zäher Substitutionsproducte.

Gewöhnliche Salpetersäure ist ohne Wirkung auf denselben; rauchende Salpetersäure, sowie ein Gemisch dieser mit Schwefelsäure reagiren bei gewöhnlicher Temperatur kaum, erhitzt man aber, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe, die Wirkung hört jedoch bald auf, da sich die Flüssigkeiten nicht mischen, und es entsteht kein Substitutionsproduct. Bei verlängerter Einwirkung der Salpeter-

säure entstehen die gewöhnlichen Zersetzungsproducte organischer Körper.

Wenn man ihn mit Natrium bei Gegenwart von Chlor kochen lässt, so färbt er sich nicht violett, was beweist, dass er kein Caprylen $C_{16}H_{16}$ enthält.

Seiner Formel, so wie der Art seiner Entstehung nach, scheint er sich der Reihe anzuschliessen, von der das Sumpfgas der Ausgangspunkt ist, er gehört aber nicht zu dieser, sondern bildet eine neue Familie, deren Glieder isomer und nicht identisch mit denen der Sumpfgasreihe sind. Das Amylhydrür, das unterste Glied dieser Reihe, kocht nach A. Bauer bei 35°, während der Kohlenwasserstoff der Korksäure bei 78°, und der aus der Fettsäure bei 126° siedet; würden sie aber zu der Sumpfgasreihe gehören, so müssten ihre Siedepunkte nach dem Kopp'schen Gesetz um ungefähr 20° tiefer als die beobachteten liegen. Ich werde übrigens später zeigen, dass das Glied $C_{12}H_{14}$ der Sumpfgasreihe existirt und dass sein Siedepunkt 58° ist.

Das Gesetz der Siedepunkte passt auf diese zwei Kohlenwasserstoffe sehr gut.

Der eine $C_{12}H_{14}$ kocht bei 78°
Der andere $C_{16}H_{18}$ „ „ 126°

die Differenz $= 2 \times 24$ für eine Differenz von $2 \times C_2H_2$ in den Formeln.

III. Wenn man nach Laurent's Verfahren Adipinsäure $C_{12}H_8O_8, H_2$ destillirt, so erhält man sehr leicht einen weissen, in siedendem Wasser löslichen Körper von anderen Eigenschaften als sie Laurent angiebt.

Die Wirkung des Baryts auf diese Säure ist zusammengesetzt; unter anderen Producten entsteht ein Kohlenwasserstoff, der ein wenig über 60° siedet und der nach der Analyse die Formel hat

$$C_{12}H_{14}.$$

Da aber hiernach immer etwas zu viel Kohlenstoff gefunden wurde und die beobachtete Zahl für die Dampfdichte etwas grösser als die berechnete war, so dachte ich, es könne diese Verbindung vielleicht der dem Sumpfgas homologe etwa verunreinigte Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$

sein. Zur Auflösung dieser Zweifel behandelte ich Oenanthylsäure mit Baryt; diese Säure müsste sich nach folgender Gleichung zersetzen:

$$C_{14}H_{14}O_4 + 2BaO = C_{12}H_{14} + 2(BaO, CO_2).$$

Ich erhielt eine farblose, schwach aromatische und sehr leichte Flüssigkeit; spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur 0,688; Siedepunkt 58°, die Analyse führte zur Formel

$$C_{12}H_{14}$$

ebenso die Dampfdichte diese gab: 2,96 und 3,06; berechnet 2,97.

Chlor und Brom greifen diesen Kohlenwasserstoff energisch an und geben Substitutionsproducte.

Salpetersäure wirkt schwach darauf ein und giebt kein Nitro-Product.

Der Siedepunkt liegt sehr nahe dem des Aethylbutyls von Würtz, die Art der Entstehung zeigt aber, dass der Kohlenwasserstoff isomer, aber nicht identisch mit letzterem ist; er bildet das sechste Glied der Reihe, in der Sumpfgas das erste ist, während das Aethylbutyl mit dem Aethyl, Methyl, Butyl etc. homolog ist.

Der andere Kohlenwasserstoff ist ein Hydrür, dessen Formel man $C_{12}H_{13}, H$ schreiben kann, während das Aethylbutyl eine binäre Gruppe $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\} = C_{12}H_{14}$ ist.

Das Gesetz der Siedepunkte zeigt, dass diese beiden Verbindungen sehr naheliegende Kochpunkte haben müssen.

Das Butyl $\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right.$ siedet bei 106°

das Aethylbutyl $\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right.$ „ „ 62°

Die Differenz ist 2×22 für eine Differenz von $2 \times C_2H_2$ in den Formeln.

Ferner siedet das Amylhydrür bei 35°, der neue Kohlenwasserstoff bei 58°. die Differenz ist 23 für einen Unterschied von C_2H_2 in den Formeln.

Aus dem Vorstehenden folgt demnach, dass der aus der Oenanthylsäure entstehende Kohlenwasserstoff zur Familie des Sumpfgases gehört, und als *Caproylhydrür* oder *Hexylhydrür* bezeichnet werden kann.

IX.
Ueber die vielatomigen Alkohole.

Von
Dr. H. Debus.

(Im Auszuge *Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII, 222.*)

Die vielatomigen Alkohole leiten sich von mehren Atomen Wasser ab, in denen 1+n Atome Wasserstoff durch ein (1+n)atomiges Radical, aus Kohlen- und Wasserstoff oder aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehend, ersetzt sind. Das Glykol z. B. enthält das zweiatomige Radical C_4H_4 und hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, das Glycerin enthält ein dreiatomiges Radical (C_6H_5) und besteht aus $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$. Unter den Säuren entsprechen die schon länger angenommenen mehrbasigen den mehratomigen Alkoholen, und diese Anschauung für die letzteren ist besonders durch Würtz und Berthelot auf Grund der Gerhardt'schen und Williamson'schen Untersuchungen weiter entwickelt.

A. Zweiatomige Alkohole.

Das Glykol, der erste Alkohol dieser Art, wurde von Würtz*) durch Einwirkung des Jodäthylens auf essigsaures Silberoxyd dargestellt, wodurch essigsaures Glykol entsteht, und aus diesem wird durch Behandlung mit Kalihydrat das Glykol gewonnen:

$$C_4H_4J_2 + \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{zweifach-essigsaures Glykol.}} + 2AgJ.$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 + \begin{matrix}\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix} = \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Glykol.}} + \begin{matrix}\left.\begin{matrix}K\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2.\\\left.\begin{matrix}K\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2.\end{matrix}$$

---

*) Dies. Journ. LXIX, 112; LXX, 303; LXXVII, 9.

Die bequemste Art, einfach-essigsaures Glykol darzustellen, besteht nach Atkinson in dem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aethylenbromür mit essigsaurem Kali auf 100° C., Destilliren und Auffangen des bei 182° C. übergehenden Antheils:

$$2.(C_4H_3KO_4) + C_4H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2KBr;$$

zweifach-essigs. Glykol.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\(C_4H_3O_2)\end{matrix}\right\}O_2.$$

Alkohol. einfach-essigs. Glykol. Essigäther.

Durch Destillation des einfach essigsauren Glykols mit Kalihydrat erhält man leicht das Glykol.

Auf analoge Art bilden sich die dem Aethylen homologen Glykole des Propylens, Butylens u. s. w. (s. dies. Journ. LXX, 305).

Diese Körper sind syrupdicke Flüssigkeiten, ohne Zersetzung flüchtig, in Wasser und Alkohol löslich und besitzen die bemerkenswerthe Anomalie, dass ihr Siedepunkt mit zunehmendem Kohlenwasserstoffgehalt sich erniedrigt. Das Aethylglykol siedet bei 197° C., das Propylglykol bei 188° C., das Amylglykol bei 177° C.

Sie bilden mit einbasigen Säuren zwei Aetherarten, indem entweder 1 oder 2 Atome Wasserstoff des Glykols durch 1 oder 2 Atome des einatomigen Säureradicals ersetzt werden und im letztern Fall können die beiden Radicale verschieden sein:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H, C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_4;$$

Glykol. einfach-essigsaures Glykol. zweifach-essigsaures Glykol. butteressigs. Glykol.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4; \quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

zweifach-essigsaures Propylglykol. Amylglykol.

Hierher gehört auch das Schwefelcyanäthylen, als ein Glykol, dessen Sauerstoff durch Schwefel und dessen Wasserstoff durch Cyan ersetzt sind,

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(Cy)_2\end{matrix}\right\}S_4.$$

Werden die Glykole mit Chlorwasserstoff behandelt, so entstehen die sogenannten Chlorhydrine und Wasser; es ist wahrscheinlich, dass die Chlorhydrine durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorwasserstoff in die entsprechenden Radicalchlorüre (Chloräthylen, Chlorpropylen u. s. w.) und in Wasser übergehen. Diess veranschaulicht sich so:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + HCl = \underset{\text{Glykolchlorhydrin.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2Cl} + 2\dot{H};$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + HCl = \underset{\text{Propylglykolchlorhydrin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H\end{matrix}\right\}O_2Cl} + 2\dot{H}.$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2Cl + HCl = C_4H_4Cl_2 + 2\dot{H};$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H\end{matrix}\right\}O_2 + HCl = C_6H_6Cl_2 + 2\dot{H}.$$

Jodwasserstoff zersetzt sich mit Glykol je nach der Temperatur in Glykoljodhydrin oder Jodäthylen.

Glykolchlorhydrin wird durch Kali sogleich in Chlorkalium, Wasser und *Aethylenoxyd* zerlegt,

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2Cl + \dot{K}\dot{H} = KCl, 2\dot{H} \text{ und } (C_4H_4)O_2,$$

und aus dem Aethylenoxyd lassen sich die Glykole wieder erzeugen.

Das Aldehyd, welches mit dem Aethylenoxyd isomer ist, lässt sich nicht in Glykol umwandeln. Daher ist wahrscheinlich das Aethylenoxyd der Aether des Alkohols Glykol und steht zu diesem in derselben Beziehung wie die wasserfreie zur wasserhaltigen Schwefelsäure, letztere als $\left.\begin{matrix}H\\(SO_2)_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$ geschrieben.

Einfach-essigsaures Glykol wird durch Chlorwasserstoff in *Glykolchloracetin* verwandelt, eine zwischen dem

Chloräthylen und zweifach-essigsaurem Glykol stehende Verbindung:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_4 + HCl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_2Cl + 2\dot{H}.$$

Aus Aldehyd und Chloracetyl erhält man eine isomere, aber nicht identische Verbindung (s. dies. Journ. LXXVIII, 255), das Aethylidenchloracetin.

Auf ähnliche Art entstehen das Glykolchlorbutyrin und Glykolchlorbenzoat, wenn ein Gemisch gleicher Aequivalente Glykol und Buttersäure oder Benzoësäure mit Chlorwasserstoff behandelt wird. Das Glykoljodacetin hat analoge Entstehung wie das Glykolchloracetin.

Butteressigsaures Glykol erhält man, wenn Glykolchloracetin mit essigsaurem Silberoxyd behandelt wird:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2Cl + C_8H_7AgO_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_4 + AgCl.$$

Alle diese Verbindungen werden durch Kalihydrat in Aethylenoxyd, Wasser und Kalisalze zerlegt und in dem leicht darstellbaren Chloracetin hat man demgemäss ein Mittel, in reichlichen Quantitäten Aethylenoxyd zu gewinnen. Es ist bemerkenswerth, dass hierbei nie Glykol regenerirt wird, und dass man Aethylenoxyd mittelst Kali nur aus solchen Verbindungen erhält, die entweder aus Glykol, in welchem HO_2 durch einen Salzbildner ersetzt ist, bestehen (z. B. Chlorhydrin des Glykols etc.) oder aus Glykol, in welchem ausserdem noch 1 At. Wasserstoff durch ein einatomiges Säureradical vertreten ist (z. B. Chloracetin des Glykols). Desshalb kann man diese Verbindungen auch als solche von Aethylenoxyd mit Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff etc. resp. Chloracetyl, Jodacetyl etc. ansehen:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2Cl = (C_4H_4)O_2, HCl;$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_2Cl = (C_4H_4)O_2 + (C_4H_3O_2)Cl.$$

Mit einbasigen Säuren bilden die Glykole neutrale Verbindungen, welche den Aethern der einatomigen Alkohole entsprechen, mit mehrbasigen Säuren solche, welche

der Schwefelweinsäure analog sind. Nimmt man von einem mehratomigen Alkohol 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoffsuperoxyd weg, so verhält sich der Rest wie ein ein-, zwei- oder dreiatomiges Radical:

$$C_4H_6O_4 - \ddot{H} = (C_4H_5O_2);\ C_4H_6O_4 - 2\ddot{H} = (C_4H_4).$$

Die erstere Gleichung findet darin ihre Berechtigung, dass das Glykol unter gewissen Bedingungen sich wie ein Derivat von 2 statt 4 At. Wasser verhält und dann $(C_4H_5O_2)$ als Radical auftritt, das Glykol bekommt dann die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$.

Wird es nämlich mit Schwefelsäure bis 150° C. erhitzt, so entsteht *Sulfoglykolsäure*, eine Schwefelsäure, deren 1 At. H durch $C_4H_5O_2$ vertreten ist $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$, und welche einbasig zu sein scheint. Dieses nämliche Radical lässt sich auch in den Verbindungen mit zweibasigen und Wasserstoff-Säuren annehmen oder man kann es zerlegen in $(C_4H_4)(HO_2)$ z. B. $(C_4H_4)(HO_2)Cl$ = Glykolchlorhydrin, dann ist HO_2 stets ersetzt durch 1 At. Haloid und man erhält durch weitere Ersetzung Chloräthylen oder auch andere Verbindungen:

$(C_4H_4)(HO_2)(HO_2)$; Glykol. $(C_4H_4)(HO_2)Cl$; Glykolchlorhydrin. $(C_4H_4)Cl_2$; Chloräthylen.

$(C_4H_4)(C_4H_3O_4)Cl$; Glykolchloracetin. $(C_4H_4)(C_{14}H_5O_4)Cl$. Glykolchlorbenzoat.

in den letzten beiden Formeln sind die Radicale $C_4H_3O_4$ und $C_{14}H_5O_4$ die Ueberoxyde der Säureradicale $C_4H_3O_2$ und $C_{14}H_5O_2$ nach Brodie und stellen die Radicale der einbasigen Sauerstoffsäuren, diese als Wasserstoffsäuren betrachtet, dar. Diese Formulirung ist nur gewählt, um die Zusammensetzung mit Rücksicht auf gewisse Zersetzungen einfacher zu veranschaulichen.

Durch die Einwirkung von Natrium verlieren die Glykole 1 oder 2 Atome Wasserstoff und nehmen statt deren eben so viel Metall auf. Von dieser Classe Verbindungen sind dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H,Na\end{matrix}\right\}O_4 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_4H_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Dieselben setzen sich mit Jodäthyl um unter Verlust von Natrium und Aufnahme einer entsprechenden Anzahl Atome von Aethyl. Man erhält auf diese Art:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ H, C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Aethylglykol. Biäthylglykol.

Das Aethylglykol verliert durch Kalium 1 At. Wasserstoff und giebt $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ K, C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$, welches wiederum durch Jodäthyl in Biäthylglykol übergeführt werden kann. Das letztere ist isomer mit dem Acetal.

Durch Phosphorchlorid verwandelt sich das Glykol in Chloräthylen, indem Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid gleichzeitig entstehen.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2PCl_5 = C_4H_4Cl_2, 2HCl \text{ und } 2.(PO_2Cl_3).$$

Chlorzink entzieht dem Aethyl- und Propylglykol Wasser und es bilden sich Aldehyd und Propylaldehyd.

Mit Platinschwarz und Sauerstoff in Berührung oxydiren sich die Glykole schnell und eben so mit Salpetersäure. Es entstehen dabei

$$C_4H_4O_6 \qquad C_6H_6O_6 \qquad C_8H_8O_6$$

Glykolsäure. Milchsäure. Buttermilchsäure.

und bei Einwirkung der Salpetersäure aus dem Glykol ausserdem Glyoxyl- und Oxalsäure. Da die Glykolsäure durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff und Aufnahme von 2 At. Sauerstoff in Oxalsäure übergeht, so lässt sich vermuthen, dass ein analoger Process auch bei der Milchsäure und Buttermilchsäure eintreten könne. Dann hätte man aus ersterer Malonsäure $C_6H_4O_8$ und aus letzterer Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$ zu erwarten. Setzt man die rationellen Formeln der in Rede stehenden Säuren zu

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}C_8H_6O_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}O_4.$$

Glykolsäure. Milchsäure. Buttermilchsäure.

so müssen diese zweibasig sein, was noch zu erhärten ist.

Die Glyoxylsäure steht zwischen der Glykol- und Oxalsäure wie das Bittermandelöl zwischen dem Benzalkohol

und der Benzoësäure, und anlog ist ihre Zersetzung durch Kali und ihre leichte Oxydirbarkeit.

$$2.C_{14}H_6O_2 + 2\dot{H} = C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_6O_4;$$
Bittermandelöl. Benzalkohol. Benzoësäure.

$$2.C_4H_2O_6 + 2\dot{H} = C_4H_4O_6 + C_4H_2O_8.$$
Glyoxylsäure Glykolsäure. Oxalsäure.

$$C_{14}H_6O_2 + O_2 = C_{14}H_6O_4;\quad C_4H_2O_6 + O_2 = C_4H_2O_8.$$
Bittermandelöl. Benzoësäure. Glyoxylsäure. Oxalsäure.

Das dem Glykolalkohol entsprechende Aldehyd scheint das Glyoxal $C_4H_2O_4$ zu sein, welches zwar nicht aus dem Glykol, aber durch Oxydation des Weingeistes erhalten worden ist. Es hatte alle Eigenschaften der Aldehyde und oxydirt sich leicht zu Glyoxyl- und dann zu Oxalsäure.

B. Verbindungen der Aldehyde $C_{2n}H_{2n}O_2$ und $C_{2n}H_{2n-8}O_2$.

a) *Essigaldehyd.*

Vom Essigaldehyd lassen sich einige Verbindungen ableiten, die so zusammengesetzt sind, als stammten sie von einem mit dem Glykol isomeren zweiatomigen Alkohol ab. Sie sind auch isomer mit einigen Derivaten vom Glykol, und man kann daher das Aldehyd als das Oxyd eines zweiatomigen Radicals (C_4H_4 = *Aethylidin*) betrachten $(C_4H_4)O_2$ isomer mit dem Aethylenoxyd.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid oder -bromid auf Aldehyd bilden sich Aethylidinchlorid oder -bromid und das mit dem Chloräthylen isomere Aethylidinchlorid zersetzt sich auch mit Kali auf dieselbe Weise in Chlorkalium und Vinylchlorid: $(C_4H_4)Cl_2 + \dot{K} + C_4H_3Cl, KCl$ und $\dot{H}$.

Chlorwasserstoff und Aldehyd zerlegen sich in Wasser und Aethylidinoxychlorid

$$\begin{matrix}(C_4H_4)O_2 + HCl\\(C_4H_4)O_2 + HCl\end{matrix} = \begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}\right. + 2\dot{H}.$$

Das Aethylidinoxychlorid, welches isomer mit Chlorätheral ist, wird durch Wasser in Salzsäure und Aldehyd umgewandelt.

Mit Chloracetyl verbindet sich Aldehyd direct und bildet $\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$, welcher Körper auch durch Einwirkung

des Chlors auf Aldehyd entsteht und durch Kali in Aldehyd, Chlorkalium und essigsaures Kali zerfällt.

Wasserfreie Essigsäure bildet aus Aldehyd die Verbindung

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\ C_4H_3O_2\\ C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4,$$

welche bei 168° siedet, isomer mit dem zweifach-essigsauren Glykol ist und durch Kali in Aldehyd und essigsaures Kali zerlegt wird.

Aethylidinbromid wird durch Aethernatron in Bromnatrium und Acetal umgewandelt:

$$C_4H_4Br_2 + 2.C_4H_5NaO_2 = 2NaBr \text{ und } \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\ C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4.$$

Das mit dem Biäthylglykol isomere Acetal entsteht auch durch Oxydation des Weingeistes und durch Zersetzung des Aethyläthylidinoxychlorids mittelst Aethernatrons. Das eben genannte Oxychlorid bildet sich bei Behandlung des Aldehyds mit Weingeist und Chlorwasserstoff, es siedet bei 95° C. und besteht aus $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ Cl\end{matrix}$.

$$C_4H_4O_2 + C_4H_5Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ Cl\end{matrix};$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ Na\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + NaCl.$$

Unter den Chlorproducten des Alkohols finden sich

$C_{12}H_{13}Cl\,O_4$	einfach gechlortes	Acetal.
$C_{12}H_{12}Cl_2O_4$	zweifach „	
$C_{12}H_{11}Cl_3O_4$	dreifach „	

Durch Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure, Wasser, Braunstein, Holzgeist und Weingeist erhält man die zwei Verbindungen $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ (C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_2H_3\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$, welche ein Acetal sind, in dem 1 Atom resp. 2 Atome Aethyl durch Methyl ersetzt sind.

Folgende Uebersicht giebt die isomeren Derivate aus Glykol und Aldehyd:

$C_4H_4O_2$ Aldehyd.	$C_4H_4O_2$ Aethylenoxyd.
C_4H_4Cl Aethylidinchlorid.	Chloräthylen.
$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix}$ Aethylidinoxychlorid.	Glykolchloracetin.
$\left.\begin{matrix} (C_4H_3O_2)_2 \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\}O_4$ essigsaures Aldehyd.	Zweifach-essigsaures Glykol.
$\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_2 \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\}O_4$ Acetal.	Biäthylglykol.

b) *Valerianaldehyd.*

Von diesem Aldehyd kennt man Verbindungen mit Essig- und Benzoësäure:

$$\left.\begin{matrix} (C_4H_3O_2)_2 \\ C_{10}H_{10} \end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix} (C_{14}H_5O_2)_2 \\ C_{10}H_{10} \end{matrix}\right\}O_4.$$

Das essigsaure Valeral ist isomer mit dem Biacetat des Amylglykols. Beide werden durch Kali in Valeral und Kaliacetat resp. Benzoat zerlegt.

c) *Benzaldehyd.*

Aus Bittermandelöl und Phosphorchlorid bildet sich Chlorbenzol $C_{14}K_6Cl_2$, und aus diesem entstehen durch Einwirkung von Aethyloxyd-, Methyloxyd- etc. Natron.

$$\left.\begin{matrix} (C_{14}H_6) \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ C_2H_3 \\ C_2H_2 \end{matrix}\right\}O_4 \text{ u. s. w.} \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_{14}H_5O_2)_2 \end{matrix}\right\}O_4.$$

Benzoësaures Benzol.

Man kann benzoësaures, essigsaures und Chlor-Benzol durch Kali zerlegen, aber es entsteht dabei kein Alkohol von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4$, sondern nur Bittermandelöl. Daher kann dieses als das Oxyd des zweiatomigen Radicals $C_{14}H_6$ angesehen werden.

d) *Cuminaldehyd.*

Chlorcuminol liefert mit benzoësaurem und essigsaurem Silberoxyd die Verbindungen

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ (C_{14}H_5O_2)_2 \end{matrix}\right\}O_4 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\}O_4,$$

welche durch Kali unter Regenerirung des Cuminols zerlegt werden.

Zu den zweiatomigen Alkoholen wird man vielleicht auch *Meconin* und *Saligenin* zählen dürfen; denn das Meconin liefert eine stearinsaure Aetherart $\left.\begin{matrix}C_{20}H_8O_4\\(C_{36}H_{35}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Das Saligenin scheint der Alkohol der Salicylsäure und salicyligen Säure zu sein, welche letztere aus ihm entsteht wie das Aldehyd aus Weingeist. Es ist isomer mit dem Benzolalkohol $C_{14}H_8O_4$, falls dieser existirt.

Das Saliretin erscheint als Saligenin, in welchem 1 At. H durch $C_{12}H_{11}O_5$ ersetzt ist, während Populin ein Saligenin ist, in welchem 1 At. H durch Benzol $C_{14}H_5O_2$, ein anderes durch $C_{12}H_{11}O_5$ vertreten ist:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{12}H_{11}O_5\\H\end{matrix}\right\}O_4 = \text{Salicin.} \qquad \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_{11}O_5\end{matrix}\right\}O_4 = \text{Populin.}$$

C. Dreiatomige Alkohole.

Für diese ist das *Glycerin* der Repräsentant, eine Substanz, in welcher 3 At. Wasserstoff aus 6 At. Wasser durch das dreiatomige Radical C_6H_5 ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

Da in dieser Verbindung 3 At. ersetzbarer Wasserstoff noch vorhanden sind, so giebt sie mit Säuren dreierlei Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 - 2\dot{H} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}O_6 \text{ Acetin.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 2.\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) - 4\dot{H} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_3O_2)_2\\H\end{matrix}\right\}O_6 \text{ Diacetin.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3.\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) - 6\dot{H} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6 \text{ Triacetin.}$$

Man erhält diese Verbindungen — die Glyceride — durch Erhitzen des Glycerins mit der betreffenden Säure zwischen 100—300° C. Sie sind nur zu geringem Theil ohne Zersetzung flüchtig, theils flüssig, theils fest und werden durch fixes Alkali oder Säuren in Glycerin und Säure zersetzt. Dargestellt sind:

die drei Acetylglyceride (s. oben), die drei Butyryl-, Valeryl-, Palmityl- Stearyl- und Oleyl-Glyceride, das Mono- und Tri-Benzoyl-Glycerid, ferner das Nitroglycerin $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (NO_4)_3 \end{matrix}\right\} O_6$ und das Diäthylin (Biäthylglycerid) $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_4H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_6$.

Die Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Schwefel-, Phosphor- und Weinsäure auf Glycerin erzeugt werden, sind saurer Natur, leicht mit Wasser zerlegbar und entsprechen in ihrer Constitution der Aetherschwefelsäure:

$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ C_6H_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4. \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_7O_4 \\ C_8H_4O_8 \\ H \end{matrix}\right\} O_4. \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_7O_4 \\ PO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6.$$

Sulfoglycerinsäure. Tartroglycerinsäure. Phosphoglycerinsäure.

Die Sulfoglycerinsäure ist wie die Tartroglycerinsäure einbasig, von ersterer kennt man deren Baryt-, Kalk- und Bleisalze, von letzterer nur das Kalksalz. Die Phosphoglycerinsäure ist zweibasig, wie ihre Baryt-, Kalk- und Bleisalze ausweisen.

Bei der Bildung dieser Verbindungen ist die rationelle Zusammensetzung des Glycerins eine andere als bei den vorigen, nämlich $\left.\begin{matrix} C_6H_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, und die Entstehung der Sulfoglycerinsäure, z. B. diese

$$\left.\begin{matrix} C_6H_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ C_6H_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4 + 2\dot{H}.$$

Ganz analog erklärt sich die Bildung des Sebacins, eines neutralen Körpers, aus der Fettsäure und dem Glycerin

$$2.\left(\left.\begin{matrix} C_6H_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right) + \left.\begin{matrix} C_{20}H_{16}O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{16}O_4 \\ (C_6H_7O_4)_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 4\dot{H}.$$

Wird Glycerin mit Wasserstoffsäuren oder Phosphorchlorid, Phosphorbromid etc. behandelt, so bilden sich die Hydrine, die entweder noch Sauerstoff neben dem Haloid enthalten, oder sauerstofffrei sind. Einige Formeln mögen die Entstehung veranschaulichen:

$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + HCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_2Cl + 2\dot{H}$ Monochlorhydrin.

$+ PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_2Cl + HCl + PO_2Cl_3.$

$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 2HCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2Cl_2 + 4\dot{H}.$ Dichlorhydrin.

$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6\left\{\begin{matrix}+ 3HCl\\+ PO_2Cl_3\end{matrix}\right. = (C_6H_5)Cl_3\left\{\begin{matrix}+ 6\dot{H}\\+ \dot{H}_3\ddot{P}\end{matrix}\right.$ Trichlorhydrin.

$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2Cl_2 - HCl = (C_6H_5)O_2Cl.$ Epichlorhydrin.

$(C_6H_5)Cl_3 - HCl = (C_6H_4)Cl_2$ Epidichlorhydrin.

Beim Uebergang des Dichlorhydrins in Epichlorhydrin könnte man sich vorstellen, dass das Radical C_6H_5 1 At. Wasserstoff verliert und in C_6H_4 übergeht, dann ist die Formel des Epichlorhydrins $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2Cl$ zu schreiben.

Die Bildung und Zusammensetzung des Jodhydrins ist etwas anders:

$$2.\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6\right) + HJ = C_{12}H_{11}JO_6 + 6\dot{H},$$

während die Entstehung der Bromverbindungen denen der Chlorverbindungen analog ist. Es sind bei den Bromverbindungen noch zwei dargestellt, $C_{12}H_9BrO_4$ (Hemibromhydrin) und $C_{36}H_{27}BrO_{14}$, deren Zusammensetzung noch zweifelhaft ist.

Chlorhydrin siedet bei 227° C., Dichlorhydrin bei 178°, Trichlorhydrin bei 155°, Epichlorhydrin und Epidichlorhydrin bei 120°. Aus dem 1., 2. und 4. wird durch Bleioxyd oder Kali, aus dem 3. und 5. durch feuchtes Silberoxyd bei 100° Glycerin regenerirt.

Aehnliches gilt für die entsprechenden Bromverbindungen. Diese haben folgende Siedepunkte: Monobromhydrin 180° C. (im Vacuo), Dibromhydrin 219°, Epibromhydrin 138°, Tribromhydrin 180°. Brompropylenbromid $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\right)Br_2$, Tribromhydrin und Allyltribromür haben gleiche Zusammensetzung, aber nur aus beiden letztern lässt sich Glycerin erzeugen.

Die Bildung des Acroleïns aus Glycerin mittelst Phosphorbromürs geht so vor sich:

$$C_6H_8O_6 + PBr_3 = \underset{\text{Acroleïn.}}{C_6H_4O_2} + \dddot{P} + 3HBr + \dot{H}.$$

Die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin ist mit einer Molekularveränderung des Radicals C_6H_5 verknüpft, indem dieses einatomig wird:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + PJ_2 = \underset{\text{Jodallyl.}}{(C_6H_5)J} + \dot{H}_3\dddot{P} + J.$$

Dabei bildet sich in Folge secundärer Zersetzung auch etwas Propylengas.

Gemischte Verbindungen, in denen verschiedene Haloide und Säureradicale mit C_6H_5 vereinigt sind, bilden sich im Allgemeinen durch Einwirkung gechlorter etc. Radicale auf Glycerin und sind folgende:

$$\underset{\text{Chlorhydrodibromhydrin.}}{(C_6H_5)ClBr_2,}\quad \underset{\text{Bromhydrodichlorhydrin.}}{(C_6H_5)BrCl_2,}\quad \underset{\text{Acetochlorhydrin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4Cl,}\quad \underset{\text{Acetodichlorhydrin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2Cl_2,}$$

$$\underset{\text{Diacetochlorhydrin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4Cl,}\quad \underset{\text{Benzochlorhydrin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4Cl,}\quad \underset{\text{Acetochlorhydrobromhydrin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_3O_2)\end{matrix}\right\}O_2ClBr.}$$

In den meisten Fällen, wo Chlorwasserstoff oder Chlorauch Brom-Phosphor auf Glycerin wirken, scheiden die Elemente HO_2 aus letzterem und statt deren tritt Cl, Br etc. ein, wirken Säuren darauf, so tritt statt HO_2 ein Atom des Radicalsuperoxyds ein, wie oben beim Glykol erwähnt wurde, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 - HO_2 + Cl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4Cl = \text{Monochlorhydrin.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 - HO_2 + C_4H_3O_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4, C_4H_3O_4 = \text{Acetin.}$$

Desshalb kann man auch das Glycerin so formuliren $(C_6H_5), HO_2, HO_2, HO_2$, ohne damit ausdrücken zu wollen, dass im Glycerin Wasserstoffsuperoxyd als solches existire, und die Verbindungen bekommen dann beispielsweise folgende Formeln:

(C_6H_5) HO_2 HO_2 Cl Monochlorhydrin.
(C_6H_5) HO_2 Cl Cl Dichlorhydrin.
(C_6H_5) Cl Cl Cl Trichlorhydrin.
(C_6H_5) HO_2 $(C_4H_3O_4)Cl$ Acetochlorhydrin.
$(C_6H_5)(C_4H_3O_4)$ Cl Cl Acetodichlorhydrin.

Dagegen bekommen die Epihydrine diese Formeln:

$(C_6H_4)HO_2$, Br Epibromhydrin.
$(C_6H_4)HO_2$, Cl Epichlorhydrin.
$(C_6H_4)Cl_2$ Epidichlorhydrin.

Monochlorhydrin wird durch Ammoniak in eine Base, *Glyceramin*, verwandelt, und dasselbe findet statt, wenn Dibromhydrin eben so behandelt wird, aber ihre Bildungsweise ist in beiden Fällen nicht ganz analog:

$$\underset{\text{Monochlorhydrin.}}{C_6H_7O_4Cl} + NH_3 = N\left\{\begin{matrix} C_6H_7O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right., HCl.$$

$$\underset{\text{Dibromhydrin.}}{C_6H_6O_2Br_2} + 2.NH_3 + 2\dot{H} = N\left\{\begin{matrix} C_6H_7O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right., HBr + NH_4Br.$$

Wird Glycerin mit flüssigem Bromphosphor behandelt, so bildet sich ein Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{12}H_9Br_2P = \left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ H \end{matrix}\right\} P.$$

Dieser hat wahrscheinlich eine analoge Constitution wie die aus dem Tribromallyl durch Ammoniak sich bildende Base von ähnlicher Zusammensetzung, nämlich

Dibromallylamin $\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right. \\ C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\} N$, in welchem statt Phosphor Stickstoff vorhanden ist.

Salpetersäure oxydirt das Glycerin sehr leicht zu Glycerinsäure und diese Umwandlung ist der der Bildung der Essigsäure aus Alkohol oder der Glykolsäure aus Glykol analog:

$$C_6H_8O_6 + O_4 - 2\dot{H} = C_6H_6O_8.$$

Die Glycerinsäure steht in derselben Beziehung zur Tartronsäure, $C_6H_4O_{10}$, wie die Glykolsäure zur Oxalsäure, obwohl die Tartronsäure noch nicht aus der Glycerinsäure dargestellt ist. Aber das *Propylglykol* lässt sich in Milch-

säure oder Glykolsäure, die Glycerinsäure in Milchsäure und die Tartronsäure in Glykolsäure verwandeln und diess zeigt die nahe Beziehung dieser Säuren zu einander.

Zufolge unserer noch geringen Kenntnisse scheint die Glycerinsäure einbasig, jedoch nach ihrer Abkunft vom Glycerin sollte sie dreibasig $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ sein.

Durch eine Anzahl von Zersetzungen ist man demnach zu folgenden Schlüssen gelangt.

Das Glycerin derivirt von 6 At. Wasser und enthält 3 At. durch Radicale verdrängbaren (vertretbaren) Wasserstoff neben dem dreiatomigen Radical C_6H_5. Daher erhält man aus Glycerin und einatomigen Radicalen mindestens drei Verbindungen, welche den gewöhnlichen Aetherarten entsprechen, und mit Chlorwasserstoff wenigstens drei Chloride.

Die Glycerinverbindungen stehen durch eine sehr einfache Molecularalteration in nächstem Zusammenhang mit den Allylverbindungen, denn man erhält aus Glycerin Jodallyl und daraus beliebige Allylverbindungen und aus Jodallyl umgekehrt Glycerin. Das Aldehyd des Allylalkohols, Acroleïn, kann ebenfalls aus Glycerin bereitet werden. Eben so nahe ist die Beziehung des Glycerins und Allyls zu Propylverbindungen; denn aus Jodallyl entsteht mit Hülfe von Quecksilber und Salzsäure Propylen und aus dem Propylenbibromid kann man Propylglykol, Milchsäure etc. bereiten.

Wir finden demnach, dass die Gruppe C_6H_5 bald dreiatomig, bald einatomig fungirt, dass sie mit Wasserstoff vereinigt versteckt liegt in Körpern mit einatomigem und zweiatomigem Radical, nämlich:

(C_6H_5) einatomig im Allylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

(C_6H_5) dreiatomig im Glycerin $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$.

$(C_6H_5) + H = C_6H_6$ zweiatomig im Propylglykol $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

$(C_6H_5) + H + H = C_6H_7$ einatomig im Propylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

X.

Neue Untersuchungen über das Aethylenoxyd.

Von

Ad. Würtz. *)

(Compt. rend. t. L. p. 1195.)

1) Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit den Säuren und neutralisirt dieselben.

Wenn man es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure mischt und im Wasserbade erwärmt oder einige Zeit sich selbst überlässt, so entsteht chlorwasserstoffsaures Aethylenoxyd (einfach chlorwasserstoffsaures Glykol, Chlorhydrin des Glykols):

$$\underset{\text{Aethylenoxyd.}}{C_2H_4 . O} + HCl = \underset{\text{chlorwasserstoffsaures Aethylenoxyd.}}{C_2H_4, O, HCl} = \underset{\text{Chlorhydrin des Glykols.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\} \overset{}{O}.\ Cl}$$

Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit wasserfreier oder wasserhaltiger Essigsäure.

Bei der fractionirten Destillation der Flüssigkeit erhält man verschiedene Producte, worunter hauptsächlich essigsaures Aethylenoxyd (Aethylenacetat, zweifachessigsaures Glykol), aus welchem ich Glykol regenerirt habe.

2) Das Aethylenoxyd kann mit Säuren auch basische Salze bilden.

Wenn man bei dem vorigen Versuch durch Destillation das zweifachessigsaure Glykol abgeschieden hat, bleibt noch eine ziemliche Menge einer über 200° siedenden Flüssigkeit zurück.

*) Vergl. dies. Journ. LXXX, 153.

Bei Verarbeitung grosser Quantitäten war es mir möglich, aus dieser Flüssigkeit drei Producte abzuscheiden, welche man als basische essigsaure Aethylenoxydverbindungen betrachten kann, und welche in Wirklichkeit die Acetate der Polyaethylenalkohole vorstellen.

Das erste Product siedet bei 250°, und ist Diäthylenacetat, es ist nach der Gleichung entstanden:

$$\underset{\text{Aethylenoxyd.}}{2(C_2H_4O)} + \underset{\text{Wasserfreie Essigsäure.}}{C_4H_6O_3} = \underset{\text{Diäthylenacetat.}}{C_4H_6O_3, 2C_2H_4O} = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_3$$

Beim Verseifen des Diäthylenacetats mit Baryt zerfällt es in Essigsäure und Diäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_3$ *)

Das zweite Product ist Triäthylenacetat, es siedet bei 290°:

$$3(C_2H_4O) + C_4H_6O_3 = \underset{\text{Triätylenacetat.}}{C_4H_6O_3, 3C_2H_4 . O} = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Es giebt mit Baryt, essigsauren Baryt und Triäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$.

Das dritte Product siedet über 300° und musste in der Leere destillirt werden. Es ist eine dicke, vollkommen farblose Flüssigkeit, welche das Teträthylenacetat darstellt:

$$4(C_2H_4 . O) + C_4H_6O_3 = \underset{\text{Teträthylenacetat.}}{C_4H_6O_3, 4C_2H_4O} = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_5.$$

Mit Baryt wurde dasselbe verseift und gab essigsauren Baryt und Teträthylenalkohol: $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_4 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_5$.

Dieser Alkohol ist eine dicke, vollkommen farblose Flüssigkeit, neutral, löslich im Wasser, kocht über 300° und musste in der Leere destillirt werden.

---

*) Oder intermediärer Aether des Glykols von Lourenço (s. dies. Journ. LXXIX, 212).

Man sieht hiernach, dass sich 1, 2, 3 oder 4 Atome Aethylenoxyd mit 1 Atom wasserfreier Essigsäure (äquivalent mit 2 Atomen Essigsäurehydrat) vereinigen können, um im ersten Falle ein neutrales Acetat (zweifach-essigsaures Glykol) in den anderen aber mehr oder weniger basische Acetate zu bilden, die bei der Verseifung zusammengesetzte Polyäthylenalkohole geben.

Dieselben Acetate entstehen bei Einwirkung des Essigsäurehydrats auf Aethylenoxyd unter Elimination des Wassers.

Das Aethylenoxyd ist fähig, sich mit zweifach-essigsaurem Glykol (Aethylenacetat) zu verbinden und bildet Polyäthylenacetate:

$$\underset{\text{Aethylenoxyd.}}{\text{Є}_2\text{H}_4 . \Theta} + \underset{\text{Aethylenacetat.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3 \\ (\text{Є}_2\text{H}_3\Theta)_4\end{matrix}\right\}\Theta_2} = \underset{\text{Diäthylenacetat.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_4 \\ \text{Є}_2\text{H}_4 \\ (\text{Є}_2\text{H}_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3}.$$

Diese Reaction scheint mir ähnlich der, nach welcher das essigsaure Bleioxyd in basisches Acetat umgewandelt wird, durch Behandlung mit überschüssigem Bleioxyd.

3) Die basischen Eigenschaften des Aethylenoxyds zeigen sich besonders durch die Wirkung, welche es auf Salzlösungen ausübt.

Das Aethylenoxyd mischt sich mit concentrirter Lösung von Chlormagnesium; nach Verlauf von einigen Stunden wird die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur fest; die Magnesia ist ausgefällt und es hat sich chlorwasserstoffsaures Aethylenoxyd gebildet. Ich erinnere hierbei, dass letztere Verbindung von Kali augenblicklich unter Entwicklung von Aethylenoxyd zersetzt wird.

Beim Erhitzen des Aethylenoxyds mit Eisenchlorid im Wasserbade fällt Eisenoxydhydrat, und unter gleichen Umständen fällt Thonerde aus Alaun und basisch schwefelsaures Kupferoxyd aus dem gewöhnlichen Sulfat.

Das Aethylenoxyd ist also eine wahre organische Base, ein Alkaloid ohne Stickstoff.

XI.

Ueber das Verhalten des Aethylenoxyds zum Ammoniak. Synthese sauerstoffhaltiger Basen.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 898.)

Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit Ammoniak, ohne Bildung und Elimination von Wasser; alle Elemente der beiden Verbindungen treten zusammen und es entstehen kräftige sauerstoffhaltige Basen. Um diese darzustellen, fügt man zu wässerigem und concentrirten Ammoniak das Aethylenoxyd und überlässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Die Verbindung tritt augenblicklich und unter bedeutender Temperaturerhöhung ein. Als ich zuerst einen Versuch mit 10 Grm. Aethylenoxyd und sehr concentrirtem Ammoniak in einem sehr starken Glaskolben machte, wurde dieser nach 10 Minuten unter heftiger Explosion zertrümmert. Verfährt man aber auf geeignete Weise, so erhält man eine ammoniakalische Flüssigkeit, die bei geringer Wärme verdampft, einen stark alkalischen syrupdicken Rückstand lässt. Dieser giebt mit Salzsäure neutralisirt und genügend verdampft glänzende farblose Rhomboëder, welche nach der Formel zusammengesetzt sind:

$$C_6H_{15}NO_3, HCl.^{*)}$$

Die Lösung dieser Krystalle giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das man aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol leicht in goldgelben Blättchen erhält; es hat die Zusammensetzung

$$C_6H_{15}NO_3, HCl, PtCl_2,$$

---

*) $C = 12$; $H = 1$; $N = 14$; $O = 16$.

Die Mutterlauge, aus der die obenerwähnten Rhomboëder entfernt sind, enthält ein nicht krystallisirbares chlorwasserstoffsaures Salz. Fügt man Platinchlorid zu und überlässt das Ganze der freiwilligen Verdunstung, so krystallisiren prachtvolle orangefarbige rhombische Prismen, ähnlich dem Kalibichromat heraus von der Formel:

$$C_4H_{11}NO_2, HCl, PtCl_2.$$

Die Analyse, welche ich von diesen Verbindungen gemacht habe, spricht deutlich für diese Zusammensetzung so wie für die Art der Bildung, dieser sauerstoffhaltigen Basen. Die in dem zuletzt erwähnten Platindoppelsalz vorhandene Base enthält alle Elemente von 1 At. Ammoniak und 2 At. Aethylenoxyd; sie bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Aethylenoxyd.}}{2C_2H_4O} + NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4O \\ C_2H_4O \end{matrix}\right\} NH_3 = C_4H_{11}NO_2.$$

Die Base in dem rhomboëderischen chlorwasserstoffsauren Salze und in dem entsprechenden Platindoppelsalz enthält die Elemente von 1 At. Ammoniak und 3 At. Aethylenoxyd und entsteht, wie die vorhergehende durch Synthese, nach der Gleichung:

$$3C_2H_4O + NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4O \\ C_2H_4O \\ C_2H_4O \end{matrix}\right\} NH_3 = C_6H_{15}NO_3.$$

Man sieht, dass diese der Zahl ihrer Elemente nach sehr zusammengesetzten Verbindungen, doch sehr einfach hinsichtlich ihrer Molekularconstitution und der Art ihrer Bildung sind.

Sie entstehen durch die doppelte Fähigkeit des Aethylenoxyds directe Verbindungen zu bilden und sein Molekül verdoppeln und verdreifachen zu können, wenn es mit den Elementen eines anderen Körpers zusammenkommt.

Es sind diese Basen nicht durch Substitution entstanden, und die Reaction, in Folge deren sie entstanden sind, nicht mit denen zu vergleichen, durch welche sich die zusammengesetzten Ammoniake bilden. Die neuen Alkaloide sind vielmehr gepaarte Ammoniake und scheinen zunächst eine experimentelle Stütze für die ältere Annahme

von Berzelius zu geben, dass die Alkaloide fertig gebildetes Ammoniak enthalten. Aber dennoch scheint es mir möglich, sie dem Typus Ammoniak anzuschliessen, wie ich später zeigen werde. Schliesslich bemerke ich, dass die Reaction des Aethylenoxyds auf die zusammengesetzten Ammoniake eine reichliche Quelle für künstliche sauerstoffhaltige Alkaloide zu werden verspricht.

XII.

Ueber die Darstellung von Nitro- und Amidobenzoësäure und eine ungewöhnliche Art der Nitrirung.

Von

Dr. Louis Ernst.

(Vorläufige Notiz aus dem Laboratorium des Privatdocenten Erlenmeyer in Heidelberg.)

Gerland*) stellte die zu seinen Versuchen verwandte Nitrobenzoësäure dar, indem er Benzoësäure, die mit dem doppelten Gewichte Salpeter gemengt war mit einem diesem gleichen Gewichte englischer Schwefelsäure in einer Reibschale unter Umrühren übergoss. Die zweimal umkrystallisirte Substanz wurde durch die Analyse als vollkommen rein festgestellt. Ich befolgte zur Darstellung dieser Säure genau das angegebene Verfahren, erhielt aber stets eine bedeutende Entwicklung rother Dämpfe und die öfters durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz schwankte in ihrem Kohlenstoffgehalt zwischen 53,2, 55,4, 60,1 und 63,3 pC., während der reinen Nitrobenzoësäure nur ein Kohlenstoffgehalt von 50,3 pC. zukommt. Diese Schwankungen können nur in einem geringeren oder grösseren Gehalt des Products an Benzoësäure ihren Grund haben.

---

*) Ann. Ch. Pharm. XCI, 185.

Eine vollkommen reine Nitrosäure wird dagegen erhalten, wenn man das Verfahren dahin modificirt, dass man das innige Gemenge von einem Theil fein gepulverter Benzoësäure mit zwei Theilen Salpeter nach und nach in drei Theile englische Schwefelsäure*) von 1,840 spec. Gew. unter stetem Umrühren einträgt. Es findet dann durchaus keine Entwicklung rother Dämpfe statt, der grösste Theil der Nitrobenzoësäure lässt sich durch Schmelzen von dem Kaliumsulfat mit Leichtigkeit trennen und das zweimal umkrystallisirte Produkt ist rein. Ein Versuch gab einen Kohlenstoffgehalt von 50,9 pC.

Gerland leitet zur Darstellung der Amidobenzoësäure Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Nitrobenzoësäure in überschüssigem Ammoniak unter fortwährendem Kochen ein, bis die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht. Ich habe nun zu wiederholten Malen genau nach Gerland verfahren, stets schied sich aber aus der vom Schwefelwasserstoff befreiten und klar filtrirten Lösung bei erneutem Einleiten des Gases wieder Schwefel ab. Ich habe desshalb Tage lang in dieselbe kochende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, erhielt jedoch immer wieder bei der Prüfung eine Ausscheidung von Schwefel. Die vollkommene Zersetzung wird leichter und schneller bewirkt, wenn man zu der ammoniakalischen Lösung der Nitrobenzoësäure frisch bereitetes Schwefelammonium setzt, welches schon in der Kälte, besser aber beim Kochen, unter Abscheidung von Schwefel einwirkt. Man setzt immer kleinere Portionen von Schwefelammonium zu, so lange bis eine grössere Probe, aus der durch Kochen aller Schwefelwasserstoff verjagt worden ist, auf Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium klar bleibt. Man setzt dann zu der klaren rothen Flüssigkeit unter Kochen so lange Essigsäure, bis die Farbe derselben eine hellere geworden ist und erhält durch Erkalten die Amidobenzoësäure in fast weissen warzenförmig gruppirten Krystallen.

---

*) Rauchende Schwefelsäure darf nicht angewendet werden.

Gerland erhielt weiterhin durch Einleiten von sa petriger Säure in eine heisse concentrirte wässrigé Lösu der Amidobenzoësäure die Ausscheidung eines roth harzartigen Körpers, der sich durch längeres Einleit unter Stickstoffentwicklung wieder löste. Die erhalte klare rothe Lösung enthielt nach seinen Versuchen nu Oxybenzoësäure. Ich erhielt unter denselben Bedingung ebenfalls die Ausscheidung eines harzartigen Körpers, de sich jedoch nur äusserst langsam durch weiteres Einleite von salpetriger Säure wieder zersetzte. Aber schon lang ehe derselbe vollständig zersetzt war, enthielt die darübe stehende Flüssigkeit ausser Oxybenzoësäure auch Nitr oxybenzoësäure und, wie es scheint, eine noch höher n trirte Säure. *Es hat also hier eine Nitrirung durch salpetrig Säure*) stattgefunden.*

Ich bin mit einer weiteren Untersuchung eben be schäftigt und werde die Details derselben später mitzu theilen nicht verfehlen.

XIII.

Hypoxanthin, Xanthin und Guanin im Thierkörper. Reichthum der Pancreasdrüse an Leucin.

Neuere Untersuchungen, welche Scherer mit grösseren Mengen von gesundem Pferdefleisch angestellt hat, führten zu dem Resultat, dass im Muskelfleisch eine ziemliche Quantität Hypoxanthin vorhanden ist, dessen Identität mit Sarkin festgestellt werden konnte, daneben Xanthin, welches ausserdem in der Pancreas gleichzeitig mit Guanin sich vorfand (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 257).

Das Verfahren zur Gewinnung dieser verschiedenen Stoffe war folgendes:

*) Dargestellt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Arsenig-Säure.

Es wurden vom möglichst fettfreien Muskelfleisch 72 Pfd. und von der Pancreas 20 Pfd., jedes für sich, fein gehackt mit Wasser ausgezogen, ersteres 24 Stunden kalt, dann einige Minuten kochend, letztere etwa 5 Minuten nur kochend und dann mit heissem Wasser angerührt ausgepresst. Beide Auszüge wurden mit Barytwasser gefällt und die Filtrate davon mit essigsaurem Kupferoxyd eingedampft, nachdem zuvor die concentrirten Extracte des Muskelfleisches etwa 14 Tage gestanden, um das Kreatin abzuscheiden. Sie hatten davon 15,68 Grm., also 0,039 p.C. geliefert und daneben noch etwas Hypoxanthin und Xanthin, welche durch Schlämmen von den schwereren Kreatinkrystallen getrennt wurden.

Die mit essigsaurem Kupferoxyd vermischten Auszüge gaben einen reichlichen Niederschlag, der mit kochendem Wasser ausgewaschen, darauf in viel heissem Wasser und Salzsäure gelöst, und noch immer mit Schwefelwasserstoff behandelt und kochend filtrirt wurde. Aus dem vom Schwefelkupfer Abfiltrirten schieden sich beim Verdampfen bräunliche Krusten und zuletzt ein dicker Brei nadelförmiger brauner Krystalle ab, welche bei Zusatz von Wasser zu einem amorphen Pulver zerfielen. Man löste desshalb unter Zusatz von Salzsäure nochmals auf, behandelte mit Thierkohle und wiederholte diess Verfahren, bis endlich farblose glänzende Nadeln von salzsaurem Hypoxanthin erhalten wurden. Diese zersetzen sich mit Wasser sogleich, lösen sich aber unter Zusatz von Salzsäure und diese lösung giebt mit Ammoniak einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen, feinpulvrigen, aus der ammoniakalischen Lösung beim Verdampfen sich krystallinisch blättrig abscheidenden Niederschlag von Hypoxanthin. Durch Abwaschen mit Wasser und Weingeist entfernte man den Salmiak und erhielt in Summa 5,694 Grm. = 0,0141 p.C. im Fleisch vorhandenes Hypoxanthin. Bei der wiederholten Lösung in Salzsäure, sowohl der ersten braunen Krusten als auch des einmal gereinigten Hypoxanthins blieb ein schwerlöslicher Körper, dessen Eigenschaften nachher beschrieben werden sollen, sie stimmen mit denen des Xanthins überein.

Die Analyse des *salzsauren Hypoxanthins*, welches in langen, glänzenden Prismen erhalten war, ergab in 100 Th.:

		Berechnet nach der Formel: $C_{10}H_4N_4O_2, HCl + 2HO$.
Base	71,50	71,44
Salzsäure	18,70	19,11
Wasser	9,80	9,45

Das reine Hypoxanthin bestand in 100 Th. aus:

C	44,096
H	3,077
N	41,163
O	11,664

Es war bereitet durch wiederholtes Abdampfen der salzsauren Verbindung mit Wasser, wobei fast alle Salzsäure weggeht, und schliesslich mit Ammoniak und völliges Auswaschen der trockenen Masse mit kaltem Wasser.

Das reine Hypoxanthin ist blendend weiss, löst sich in 2905 — 933 Th. kaltem und 83 — 134 siedendem Wasser, scheidet sich krystallinisch wieder aus und hat als charakteristische Reaction das Verhalten gegen Salpetersäure und Natronlauge. Verdampft man es mit dieser Säure auf Platinblech vorsichtig, so bleibt ein schwach gelblicher Fleck, der mit Natronlauge *citronengelb* bis *blassroth* wird. Ist Xanthin beigemengt, so wird der Fleck mit Natron intensiv roth und erwärmt violettroth. Diese Beimengung war der Grund für die früheren Angaben des Verf. (s. dies. Journ. CXX, 406).

Die gesättigte kalte Lösung des Hypoxanthins wird durch *essigsaures Kupferoxyd* erst nahe der Kochhitze gefällt; die grünen Flocken des sich bildenden Niederschlags lösen sich in Essigsäure und Salzsäure.

Neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd verursachen schwache Trübung, Quecksilberchlorid flockigen in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd fällt weisse Flocken, die sich in kalter Salpetersäure nicht, in kochender aber lösen und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen Nadeln aus, die lichtbeständig sind.

Salpetersaures Hypoxanthin bildet dicke Prismen. Die *Auflösung* desselben in überschüssiger Salpetersäure giebt

mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, in der Hitze löslichen, in der Kälte sich ausscheidenden gelben Niederschlag mikroskopischer Würfel.

Xanthin. Die oben erwähnten in Salzsäure sehr schwer löslichen braunen Krusten, welche beim Verdampfen sich zuerst abschieden, wurden durch concentrirte kochende Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und schieden sich beim Verdampfen nach und nach in farblosen Rinden aus, die mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurden. Sie wiesen sich als eine Chlorverbindung mit 19,5 p.C. Salzsäuregehalt aus und durch Zersetzung derselben mit Ammoniak erhielt man in Summe aus 72 Pfd. Fleisch 1,083 Grm. Base = 0,0026 p.C. Diese Base hatte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung, welche Liebig und Wöhler von Xanthicoxyd anführen.

Das so dargestellte Xanthin war völlig weiss, in Wasser von + 15° C. kaum (in 1650 — 9488 Th.), in kochendem etwas (in 1147 — 1166 Th.) löslich, nach öfterer Behandlung mit Wasser anscheinend immer schwerer löslich. In Alkalien leicht löslich, scheidet sich die Base aus der concentrirten erkaltenden ammoniakalischen Lösung theils in Kugeln, theils in wasserhellen Aggregaten aus, in Kugeln auch aus der salzsauren mit kochendem Wasser behandelten Verbindung.

In erwärmter verdünnter Salpetersäure löst sich das Xanthin leichter als in Salzsäure, beim Verdampfen scheiden sich weisse krystallinische Blättchen oder ein sandiges Pulver aus. — Versetzt man die salpetersaure Lösung mit Silbernitrat, so entsteht keine Fällung, bis nach sehr langer Zeit oder bis Ammoniak hinzugefügt wird. Die so erhaltenen gallertartigen Fetzen lösen sich in kochender verdünnter Salpetersäure und scheiden sich beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln oder haarförmigen Krystallen aus.

In Ammoniaksalzen löst sich die Base leichter als im Wasser und eine solche Salmiak enthaltende Lösung wird in der Siedhitze durch essigsaures Kupferoxyd hellgrün, durch Silbernitrat in Ammoniak gelblich weiss, durch Phosphormolybdänsäure krystallisch gelb gefällt. Die Fäl-

lung mit Quecksilbernitrat löst sich in Ammoniak, aber nicht in verdünnter kalter Salpetersäure, die mit Kupferacetat ist schwer, in kalter Essigsäure fast gar nicht, in erwärmter leicht löslich, noch leichter in Salzsäure und Ammoniak.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_4$.

			Berechnet.	Atomgew.
C	39,73	39,42	39,5	60
H	3,17	3,16	2,6	4
N			36,8	56
O .			21,1	32
				152

Die qualitative Stickstoffprobe lieferte in 220,3 C.C. Gas 62,2 Stickstoff, Verhältniss des N: C = 1: 2½ = 4: 10. Aus der salzsauren Verbindung berechnet sich das Atomgewicht des Xanthins zu 153, die obige Formel giebt 152.

Guanin. Aus der vom Kupferniederschlag aus der Pancreas (s. oben) genommenen salzsauren Lösung schieden sich zuerst braune Rinden des salzsauren Xanthins ab und schliesslich mit den letzteren lange Nadeln, die sich in Wasser sehr schwer lösten, mit Ammoniak einen in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag gaben und alle Eigenschaften des salzsauren Guanins besassen. Die nochmals in Salzsäure gelöste und mit Thierkohle entfärbte Verbindung bestand in 100 Th. aus:

				Berechnet nach Formel: $C_{10}H_5N_5O_2HCl + 4\dot{H}$.
Wasser	20,0			16,11
Salzsäure	15,8	15,64	16,03	16,30
Base	65,6	70,00	66,53	67,59

Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht der Base = 151. Die directe Wasserbestimmung zeigt, dass bei 110° schon Salzsäure wegzugehen beginnt.

Die Base giebt, mit Salpetersäure verdampft, einen gelben Fleck (wie Xanthin), der aber mit Natronlauge nur gelbroth wird.

Das durch Ammoniakzusatz aus salzsaurer Lösung niedergeschlagene und mit Wasser wiederholt ausgekochte Guanin besteht in 100 Th. aus:

		Berechnet.
C	39,805	39,74
H	3,236	3,31
N		46,36
O		10,59

Die Stickstoffprobe gab die Relation C : O = 2 : 1.

Die ganze Menge aus 20 Pfd. Pancreas erhaltenen salzsauren Guanins betrug 1,837 Grm. = 1,238 = 0,01223 p.C. Guanin; an Xanthin 1,681 Grm. = 0,01661 p.C.

Demnach ist es vortheilhafter, Xanthin aus Pancreas als aus Muskelfleisch darzustellen.

Das Filtrat vom Kupferniederschlage der Extracte aus der Pancreas enthielt noch Spuren von Xanthin und Guanin, aber in den Bleiniederschlägen konnte kein Inosit gefunden werden. Die von den Metallen durch Schwefelwasserstoff befreite Mutterlauge gab schliesslich die bedeutende Menge von 6 *Unzen Leucin*, gereinigt durch Alkohol, und nur Spuren von Tyrosin. Diess macht einen Leucingehalt von 1,7 p.C. der frischen Drüse oder 7,37 p.C. der festen Bestandtheile derselben.

Hypoxanthin war in der Pancreas nicht nachzuweisen.

XIV.

Ueber das Acroleïn.

Versuche, welche H. Hübner und A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 35.) mit dem Acroleïn angestellt, haben seinen Charakter als den eines Aldehyds bestätigt und einige neue Verbindungen geliefert.

Die Darstellung des Acroleïns nahmen die Verf. auf gewöhnliche Weise durch Destillation von 1 Th. Glycerin mit 2 Th. saurem schwefelsauren Kali ohne Zumischung von Sand vor, und erhielten 25—28 p.C. Ausbeute an wasserfreier Substanz. Den Siedepunkt fanden sie = 52,4° C.

Acroleïnchlorid. Wenn auf 2 Th. Phosphorchlorid, mit etwas Phosphoroxychlorid überschichtet, 1 Th. wasserfreies Acroleïn nach und nach aufgegeben wird, so zersetzen sich beide ohne Gasentwicklung. Man destillirt das Product der Einwirkung bis 110° und versetzt sowohl Destillat als Rückstand mit Wasser. Das Destillat enthält das Acroleïnchlorid, der Rückstand einen ölförmigen Körper. Das im Wasser untersinkende Acroleïnchlorid wird über Chlorcalcium entwässert und destillirt. Bei 90° C. geht die Verbindung über.

Das Acroleïnchlorid ist eine farblose, ätherisch süsslich riechende und schmeckende, im Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von 1,170 spec. Gew. bei 24,5° C.

Mit weingeistigem und wässerigem Ammoniak bei 100° zerlegt es sich in Salmiak und Acroleïn-Ammoniak. Durch Chlor wird es theilweise in Krystalle (C_4Cl_6?) verwandelt, durch Salpetersäure oxydirt, von Natrium kaum angegriffen. Es besteht aus $C_6H_4Cl_2$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	32,4	32,5
H	4,0	3,6
Cl	63,9	63,9

In Anbetracht, dass das Aldehydchlorid $C_4H_4Cl_2$ identisch ist mit Monochloräthylchlorür scheint das Acroleïnchlorid identisch mit Monochlorallylchlorür zu sein.

Weingeistige Kalilösung zersetzt bei 100° das Acroleïnchlorid, indem eine sehr flüchtige Verbindung mit 46,8 p.C. Chlor (C_6H_3Cl) und eine bei 100—150° siedende sich bilden, welche letztere identisch zu sein scheint mit einer durch Einwirkung von Aethernatron auf Acroleïnchlorid erhaltenen. Dieselbe, durch Wasser gewaschen, und nach dem Entwässern destillirt, hatte lauchähnlichen Geruch, destillirte bei 110—120° und bestand aus 79,0 p.C. C., 7,9 p.C. H und 24,8 p.C. Cl., während die aus weingeistigem Kali erhaltene aus 49,6 p.C. C, 7,5 p.C. H und 24,5 p.C. Cl bestand. Da der Chlorgehalt aus unzersetztem Acroleïnchlorid herzustammen schien, so wurde die Verbindung nochmals mit Aethernatron behandelt, aber bei nachherigem Wasserzusatz sonderte sich kein Oel wieder aus.

Die oben erwähnte, bei der Darstellung des Acroleïnchlorids sich bildende im Retortenrückstand enthaltene ölige Verbindung, zersetzt sich beim Erhitzen, auch mit Wasser, so leicht, dass sie nicht destillirbar ist. Aus Alkohol durch Verdampfen abgeschieden und über Schwefelsäure getrocknet, ist sie bräunlich und hat nahezu die Zusammensetzung des Acroleïnchlorids. Weitere Untersuchungen müssen besseren Aufschluss geben.

Acroleïn-Ammoniak. Diese schon von Redtenbacher beobachtete Verbindung erhält man am zweckmässigsten, wenn zu einer abgekühlten alkoholischen oder ätherischen Lösung des Acroleïns mit Ammoniak gesättigter Alkohol gesetzt wird; Aether scheidet die Verbindung ab. Sie ist amorph weiss oder geblich, über Schwefelsäure getrocknet braunroth, zersetzt sich bei 100°, löst sich allmählich in kaltem, weniger im heissem Wasser, am leichtesten in Säuren.

Wird es aus diesen durch Alkalien gefällt, so löst es sich nachmals nur schwer in Säuren. Die Farbe der verdünnten Lösung ist gelb, die der concentrirten roth. Es ist nicht unzersetzt flüchtig.

Die salzsaure Lösung des Acroleïn-Ammoniaks wird durch Platinchlorid flockig hellgelb gefällt und aus dem Platingehalt des Niederschlags ergiebt sich die Bestätigung für die Formel aus der Elementaranalyse.

Es besteht demnach das Acroleïn - Ammoniak aus $C_{12}H_{10}O_2N$ und die Platinverbindung aus $C_{12}H_9O_2N, HCl + PtCl_2$ und ist wahrscheinlich eine Ammoniumoxydbase $C_{12}H_9O_2N + \dot{H}$. Seine Entstehung erklärt sich so $2C_6H_4O_2 + NH_3 - \dot{H} = C_{12}H_{10}O_2N$.

Acroleïn und Essigsäure. Wie die übrigen bisher auf diese Eigenschaft untersuchten Aldehyde, so geht auch das Acroleïn eine Verbindung mit wasserfreier Essigsäure ein, die entweder direct oder durch Zersetzung von Silberacetat mit Acroleïnchlorid gewonnen wird.

Das zweifach-essigsaure Acroleïn $C_{14}H_{10}O_8 = C_6H_4O_2 + 2.C_4H_3O_3$ ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,076 spec. Gew. bei $+22°$ *C.* und 180° Siedepunkt, die

ammoniakalische Silbersalzlösung langsam reducirt, mit Wasser sich nicht mischt und durch Kali in ihre Bestandtheile zerfällt.

Acroleïn und zweifach-schwefligsaures Natron verbinden sich unter Verschwinden des Acroleïngeruchs, aber die gelbrothe Lösung giebt beim Verdampfen nur einen zerfliesslichen Syrup, der nach langem Stehen weder auf schweflige Säure noch auf Acroleïn reagirt.

XV.

Ueber die Bildung der Jodbenzoë-, Jodtoluyl- und Jodanissäure.

Von

P. Griess.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 900.)

Ich habe vor einiger Zeit (s. dies. Journ. LXXIX, 208) eine neue Klasse organischer stickstoffhaltiger Säuren beschrieben, welche sich durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidsäuren der Benzoësäuregruppe bilden. Bei dieser Reaction tauschen 2 Moleküle der Säure 3 Aeq. H gegen 1 Aeq. N aus:

$$\underset{\text{2 Aeq. Benzaminsäure.}}{C_{28}H_{14}N_2O_8} + NO_3 = 3HO + \underset{\text{Neue Substanz.}}{C_{28}H_{11}N_3O_8}.$$

Diese neuen Säuren erleiden bei Einwirkung verschiedener chemischer Agentien, besonders der Säuren, bemerkenswerthe Umbildungen.

Die Säure $C_{28}H_{11}N_3O_8$ erhitzt sich bei Behandlung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Stickstoff, durch Zusatz von Wasser zu der abgedampften Flüssigkeit scheiden sich röthliche Flocken ab, die durch einfaches Umkyrstallisiren vollkommen reine Chlorbenzoësäure geben; bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge erhält man chlorwasserstoffsaure Benzaminsäure:

$$C_{28}H_{11}N_3O_8 + H_2Cl_2 = C_{14}H_7NO_4, HCl + C_{14}(H_5Cl)O_4 + N_2.$$

Stickstoffhaltige Säure. — Chlorwasserstoffsaure Benzaminsäure. — Chlorbenzoësäure.

Um diese Reaction zu erläutern, könnte man die stickstoffhaltige Säure als eine Doppelsäure betrachten, die zum Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ gehört und durch die Formel repräsentirt wird:

$$\left.\begin{matrix}\left[C_{14}\begin{pmatrix}H_3\\N_2\end{pmatrix}O_2\right]\left[C_{14}\begin{pmatrix}H_4\\H_2N\end{pmatrix}O_2\right]\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Unter dem Einfluss der Chlorwasserstoffsäure würde die Gruppe $C_{14}\begin{pmatrix}H_5\\H_2N\end{pmatrix}O_4$ als chlorwasserstoffsaure Benzaminsäure eliminirt, während die zurückbleibende Gruppe $C_{14}\begin{pmatrix}H_4\\N_2\end{pmatrix}O_4$ zwei Moleküle einatomischen Wasserstoff gegen 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure austauscht und sich in Chlorbenzoësäure umwandelt.

Ich habe a. a. O. pag. 211 schon erwähnt, dass die stickstoffhaltige Säure auch als ein Hydrat eines Ammoniumoxyds mit sauren Eigenschaften betrachtet werden kann.

$$\left.\begin{matrix}[C_{14}H_4O_2)''_2HN'''N_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Jodbenzoësäure. Man erhält dieselbe leicht, wenn man die stickstoffhaltige Säure der Benzoësäurereihe mit Jodwasserstoffsäure behandelt; sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in langen Blättchen. Die Jodbenzoësäure ist bemerkenswerth durch ihre Stabilität; mit rauchender Salpetersäure behandelt, geht sie ohne eine Spur Jod zu verlieren in Nitro-Jodbenzoësäure über, deren Silbersalz einen weissen amorphen Niederschlag von der Formel $C_{14}(H_4JAg)O_4$ bildet.

Jodtoluylsäure. Diese Säure schliesst sich in der Gesammtheit der Eigenschaften der vorigen an; sie entsteht durch Behandlung des stickstoffhaltigen Derivats der Toluylsäurereihe mit Jodwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurer Toluaminsäure:

$$C_{32}H_{15}N_3O_8 + 2HJ = C_{16}(H_7J)O_4 + C_{16}H_9NO_4, HJ + 2N.$$

Stickstoffhaltige Säure. — Jodtoluylsäure. — Jodwasserstoffsaure Toluaminsäure.

Perlmutterglänzende Blättchen, wenig löslich in Wasser (selbst kochenden), leicht löslich in Alkohol und Aether.

Jodanissäure. Das stickstoffhaltige Derivat der Anissäurereihe, $C_{32}H_{15}N_3O_{12}$ spaltet sich unter dem Einfluss der Jodwasserstoffsäure in Jodanissäure und jodwasserstoffsaure Anissäure, während $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs in Gasform entweichen. Die jodhaltige Säure krystallisirt in feinen weissen Nadeln, unlöslich im Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether; das Silbersalz bildet einen weissen amorphen Niederschlag.

Die Wirkung der Säuren auf die von mir entdeckten stickstoffhaltigen Körper liefert eine neue Art der Substitution, welche, obwohl indirect, nichtsdestoweniger interessanter Anwendungen fähig ist. Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, auch die Wirkung der Fluorwasserstoff- und Cyanwasserstoffsäure auf diese Körper zu studiren.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind im Laboratorium von Hofmann in London gemacht worden.

XVI.

Beiträge zur analystischen Chemie.

Von

Alexander Mitscherlich.

I. Verhalten der Schwefelsäure und der Salzsäure zum Alaunstein.

Einige ausgezeichnete Exemplare des Alaunsteins, die mein Vater in der Tolfa selbst aufgesucht hatte, veranlassten mich denselben einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Concentrirte Salzsäure, welche 38,5 p.C. Chlorwasserstoff enthält, wandte ich an, um Schwefelsäure, Kali und *Thon*erde durch eine Analyse zu bestimmen. Ich kocht

den Alaunstein längere Zeit mit derselben; er wurde, obgleich er fein geschlämmt war, wenig angegriffen. Um die concentrirte Salzsäure bei höherer Temperatur auf den Alaunstein wirken zu lassen, shloss ich ihn mit derselben in ein Rohr von sehr schwer schmelzbarem böhmischen Glase, das ich bei allen späteren Versuchen ebenfalls anwandte, ein, und setzte ihn der Temperatur von 100° während einer Stunde aus; er wurde zum Theil aufgeschlossen. Versuche denselben mit sehr concentrirter Salzsäure einer höheren Temparatur als 100° auszusetzen scheiterten auch bei den geringsten Mengen jedesmal am Zertrümmern der Glasröhren.

Um das Kali zu bestimmen kochte ich den geglühten Alaunstein mit gewöhnlicher Salzsäure, die 25 p.C. Chlorwasserstoff enthält; er wurde grösstentheils zersetzt. In eine Glasröhre mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen und während längerer Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, wurde er fast vollkommen aufgeschlossen. Ein kleiner Rest jedoch blieb stets unzersetzt.

Wenn ich den Alaunstein mit Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. kochte, löste er sich bis auf einen kleinen Rest, dieser verschwand bei Zusatz von wenig Wasser. Verdünnte Schwefelsäure löste den Alaunstein nach längerem Kochen. Durch vielfache Versuche fand ich das Verhältniss von 8 Gewichtstheilen Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser als das günstigste zur Auflösung des Alaunsteins. Ist die Schwefelsäure concentrirter, so scheidet sich ein schweres Pulver aus, das aus dem schwer löslichen Alaun und der schwer löslichen schwefelsauren Thonerde besteht. Ist die Schwefelsäure so verdünnt, dass das Verhältniss derselben zum Wasser wie 2:1 ist, so wird der Alaunstein davon fast gar nicht, und wenn das Verhältniss wie 1:1 ist, gar nicht zersetzt. Zur Auflösung von 1 Grm. Alaunstein sind 12 Grm. Schwefelsäure und 1½ Grm. Wasser nöthig. Die Lösung erfolgt, wenn er mit dieser Schwefelsäure gekocht wird, in 2 bis 3 Minuten. Mit der verdünnten Schwefelsäure, die die Fähigkeit nicht mehr besitzt den Alaunstein durch Kochen aufzulösen, schloss *ich ihn in eine* Glasröhre ein, und setzte

die Mischung während einer Stunde der Temperatur von 210° aus. Der Alaunstein war vollständig gelöst. Die hohe Temperatur und nicht die Concentration der Schwefelsäure bewirkte also die Auflösung des Alaunsteins.

Alaunstein mit gewöhnlicher Salzsäure in eine Glasröhre eingeschlossen und zwei Stunden lang einer Temperatur von ungefähr 200° ausgesetzt, wurde vollkommen gelöst. Es ist diese Aufschlussmethode der vorhergehenden bei Weitem vorzuziehen, weil Kali, Thonerde und Schwefelsäure durch eine Analyse bestimmt werden.

Die älteren Chemiker haben den Alaunstein um den Kaligehalt zu bestimmen stets durch salpetersauren Baryt aufgeschlossen.*) Von Collet-Descotis**) und Cordier***) ist Schwefelsäure angewandt worden; wie wenig aber die von ihnen angegebenen Methoden ausführbar sind, folgt aus den Untersuchungen von Berthier, der es vorzieht, den geglühten Alaunstein durch Wasser und dann durch Salzsäure aufzulösen. Berthier,****) dessen Arbeit die neueste über den Alaunstein ist, giebt an, dass derselbe in Schwefelsäure, die mit Wasser versetzt ist und in Salzsäure fast vollkommen unlöslich ist.

II. Verhalten der Schwefelsäure zur geglühten Thonerde und zum geglühten Eisenoxyd.

Bis jetzt hat man zur Auflösung der geglühten Thonerde saures schwefelsaures Kali oder concentrirte Salzsäure mit Erfolg angewendet. Erstere Methode ist von H. Rose zuerst angewandt und auch von Berzelius als die beste empfohlen. Sie hat den Nachtheil, dass ein Spritzen dabei nicht zu vermeiden ist, dass viel saures schwefelsaures Kali angewandt werden muss, dass ein festes Alkali zur Thonerde kommt, und dass die Operation

---

*) Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntnis u. s. w. Bd. IV. S. 254. — Cordier, *Ann. de chim. et de phys. Vol. IX. pag. 71.*

**) *Ann. des Min. Tom. 1. pag. 373.*

***) *Mém. du Mus. d'Hist. nat. Vol. VI. pag. 213 an 1820.*

****) *Ann. des Min. Ser. IV. Tom. II. pag. 461.*

längere Zeit dauert. Die zweite Methode erfordert oft mehrere Tage. Ich untersuchte desshalb das Verhalten der Schwefelsäure, die ich in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verdünnte, zur geglühten Thonerde, und fand, dass dieselbe sich in einem Gemisch von 8 Gewichtstheilen Schwefelsäure und 3 Gewichtstheilen Wasser am schnellsten löste; je mehr von dieser Mischung angewendet wird, desto schneller löst sich die Thonerde. — Zur Auflösung von 1 Grm. sind wenigstens 16 Grm. Schwefelsäure und 6 Grm. Wasser erforderlich. Wenn die Thonerde nicht zerkleinert ist, dauert die Auflösung 5—10 Minuten, je nach der Grösse der Stücken; bei ganz kleinen Stücken geht die Auflösung sehr schnell vor sich. Auch sehr verdünnte Schwefelsäure löst etwas Thonerde auf; ist die Schwefelsäure so concentrirt, dass ihr Kochpunkt höher als 240° ist, so scheidet sich die gelöste Thonerde wieder als die in Wasser schwer lösliche schwefelsaure Thonerde aus, die sich in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löst.

Geglühtes Eisenoxyd verhält sich zur Schwefelsäure auf ähnliche Weise wie die Thonerde.

III. Verhalten der Schwefelsäure zum Korund.

Den Korund, von dem man annahm, dass er von Säuren nicht angegriffen werde und der von H. Rose durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali in schwefelsaure Thonerde umgeändert wurde, kochte ich mit der angeführten Mischung und fand, dass etwas davon gelöst wurde; ich schloss dann feingeschlämmten Korund von Biella in Piemont mit der Mischung in ein Glasrohr ein, und setzte ihn während einer Stunde der Temperatur von ungefähr 210° aus; der Korund hatte sich vollständig mit der Schwefelsäure zu der löslichen Verbindung vereinigt.

Ich fand in demselben ausser Thonerde 1,25 p.C. Magnesia und 3,40 p.C. Kieselsäure; beide sind unstreitig Beimengungen.

IV. Verhalten der Flusssäure zum Feldspath.

Veranlasst durch die grosse Bequemlichkeit mit der man das saure flusssaure Ammoniak leicht rein erhält und unverändert aufbewahren kann, versuchte ich dasselbe zum Aufschluss des Feldspathes zu verwenden; aber theils das bei der grössten Vorsicht kaum zu vermeidende Spritzen, ferner ein Rückstand von 2—3 p.C., den ich nach der Behandlung mit Schwefelsäure und nach wiederholter Behandlung mit saurem flusssauren Ammoniak und Schwefelsäure stets behielt, veranlassten mich, die wässrige Flusssäure vorzuziehen. Diese ist wie das saure flusssaure Ammoniak schon früher zur Auflösung des Feldspathes angewandt worden, hat aber nach H. Rose immer einen unaufgeschlossenen Rückstand gelassen, der sich erst nach öfterer Wiederholung der Operation vollständig löste. Ich goss etwa 20 C.C. von einer Flusssäure, die 50 p.C. Fluorwasserstoff enthielt, und die auch zu den übrigen Versuchen angewendet wurde, zu 1½ Grm. Feldspath, und erhielt unter Aufbrausen, Spritzen und starkem Erwärmen eine voluminöse Masse, die, mit Schwefelsäure versetzt, ebenfalls einen Rückstand gab, der bei Wiederholung der Operation sich sehr wenig löste. Um das Spritzen zu vermeiden verdünnte ich die Flusssäure und erhielt, indem ich das Ganze erwärmte, eine fast klare Auflösung. Ein geringer flockiger Rückstand zeigte mir, dass der Feldspath zwar vollständig aufgeschlossen war, aber dass sich auch zugleich ein unlöslicher Körper gebildet hatte. Um diesen zu entfernen, dampfte ich die Flüssigkeit ab und setzte Schwefelsäure hinzu. Statt des flockigen bildete sich ein weisser, schwerer Niederschlag.

Bei einem anderen Versuche setzte ich, nachdem ich die flusssaure Lösung concentrirt hatte, concentrirte Salzsäure hinzu; erst nach längerem Digeriren verschwand der flockige Niederschlag, und bei Zusatz von Wasser lösten sich Krystalle, die sich ausgeschieden hatten, wieder auf. Um die Operation zu vereinfachen setzte ich gleich zur Flusssäure Salzsäure hinzu; ich erhielt eine klare Flüssigkeit, indem sich die gebildeten Kieselfluorverbindungen

sämmtlich lösten. Um die Fluormetalle in schwefelsaure Salze überzuführen setzte ich Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu. Bei Zusatz von Schwefelsäure bekam ich bei einigen Feldspäthen sogleich einen weissen Niederschlag, bei anderen erst nach dem Verdampfen der überschüssigen Flusssäure. Durch Versuche habe ich das günstigste Verhältniss der Säuren und des Wassers zur Auflösung des Feldspathes zu ermitteln gesucht; zu 1 Grm. Feldspath setzt man der Reihefolge nach 40 C.C. Wasser, 7 C.C. Salzsäure von 25 p.C. und $3\frac{1}{2}$ C.C. Flusssäure; erhitzt man die Mischung nahe bis zum Kochpunkt, so ist der gut geschlämmte Feldspath in 3 Minuten vollständig gelöst; 4 C.C. Schwefelsäure werden dann hinzugesetzt, der weisse Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat abgedampft, bis keine Flusssäure mehr entweicht. Das unlöslich ausgeschiedene schwefelsaure Thonerde-Kali löst sich nach einigem Kochen mit Wasser vollständig.

Die Methode, gasförmige Flusssäure auf ein Gemenge der Substanz mit Schwefelsäure anzuwenden, habe ich der langen Zeit wegen, welche sie erfordert, nicht versucht, auch ist sie nicht zu gebrauchen, wenn die Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen sind.

V. Auffindung von Baryterde im Feldspath.

Beim Zusatz von Schwefelsäure zum aufgeschlossenen Feldspath hat sich, wie so eben angeführt, ein weisser Niederschlag gebildet. Dieser löst sich in concentrirter Schwefelsäure und scheidet sich bei Zusatz von wenig Wasser als schweres, weisses Pulver aus, das unter dem Mikroskop untersucht aus rhombischen Prismen besteht. Viel Wasser löst ihn nicht im geringsten. Durch Glühen mit kohlensaurem Natron erhielt ich ein unlösliches kohlensaures Salz, das mit Salpetersäure zersetzt beim Verdampfen der Lösung als salpetersaurer Baryt in regulären Octaëdern krystallisirte, und das mit Salzsäure übergossen und mit Alkohol versetzt keine röthliche Flamme beim Abbrennen desselben gab.

Im Feldspath von Hohenfels in der Eifel fand ich 1,37 p.C. in dem von Rieden 2,33 p.C.; in dem von Kempenich 0,79 p.C.; in dem von Rockesckill 1,37 p.C. und im Adular vom Gotthard 0,45 p.C. Baryterde.

Ich mache diese Thatsache nicht ohne Bedenken bekannt, da die Feldspäthe bereits von so bedeutenden Chemikern untersucht sind, obgleich ich die angewandten Reagentien, namentlich die zuweilen durch Baryterde verunreinigte Salzsäure auf das sorgfältigste geprüft habe.

VI. Aufschluss des weissen Glimmers, des Turmalins und der thonerdehaltigen Hornblende.

Da der Aufschluss des Feldspathes ohne alle Schwierigkeit gelungen war, so versuchte ich Hornblende, Glimmer und Turmalin, welchen letzteren man bisher noch nicht durch Flusssäure vollständig hat zerlegen können, auf ähnliche Weise zu zersetzen. Ein Grm. sehr fein geschlämmte Hornblende vom Ufer des Weinfeldermaares, welche ich mit 40 C.C. Wasser, 24 C.C. Salzsäure und 10 C.C. Flusssäure einer Temperatur von 100° aussetzte, war in 10 Minuten gelöst.

Der Aufschluss des Glimmers*) war mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft. Nachdem der Glimmer ganz fein gespalten im Achatmörser zerrieben und geschlämmt war, wurde 0,250 Grm. desselben mit 20 C.C. Wasser, 10 C.C. Salzsäure und 5 C.C. Flusssäure ¼ Stunde lang einer Temperatur von nahe 100° in einer verdeckten Schale ausgesetzt; das verdampfte Wasser und die verflüchtigten Säuren wurden ersetzt. In dieser Zeit hatte sich der Glimmer vollständig zerlegt. Die klare Flüssigkeit war braun gefärbt.

0,100 Grm. sehr fein geschlämmter Turmalin**) wurde mit 5 C.C. Flusssäure und 10 C.C. concentrirter Salzsäure einer Temperatur von nahe 100° ausgesetzt. 5 C.C. concentrirter Salzsäure wurden nachgegossen. In einer halben

*) Weisser Glimmer von Alabschka bei Mursinck.

**) Turmalin im Granit von Aschaffenburg.

Stunde war bis auf einen kleinen Rest Alles gelöst, nach $1\frac{3}{4}$ Stunden war auch dieser verschwunden. Die Operation war in einer verdeckten Schale vorgenommen, damit sich das Eisenoxydul nicht oxydiren konnte.

Ist viel Kalkerde in den Mineralien enthalten, so scheidet sich eine in Säuren sehr schwer lösliche Verbindung aus, welche durch Erhitzen bei Zusatz von Schwefelsäure zersetzt werden muss.

VII. Verhalten der Schwefelsäure zum weissen Glimmer, zum Turmalin und zur thonerdehaltigen Hornblende.

Bei dem Aufschluss des Turmalins machte ich die Beobachtung, dass die Operation viel schneller von Statten ging, wenn ich zu der Mischung Schwefelsäure hinzusetzte. Ich schloss in Folge dessen die Hornblende, den Glimmer und den Turmalin sehr fein geschlämmt mit 2 Gewichtstheilen Wasser und 6 Gewichtstheilen Schwefelsäure in Glasröhren ein und setzte sie zwei Stunden lang einer Temperatur von ungefähr 200° aus. Hornblende und Glimmer waren vollständig zerlegt, der Turmalin hatte sich bis auf einen ganz unbedeutenden Rest aufgeschlossen. Es hatte die Kieselsäure, indem sie sich am untern Theile der Glasröhre festgesetzt hatte, diesen Rest vor der Einwirkung der Schwefelsäure geschützt. Durch Schütteln liess sich die Kieselsäure sehr schwer vom Glase trennen. Gewöhnlich geschlämmte Hornblende, gut geschlämmten Turmalin und fein gespaltenen Glimmer schloss ich ebenfalls mit derselben Mischung ein. Ich erhielt dieselben Resultate nach gleicher Behandlung. Man würde den Rest beim Turmalin vermeiden können, wenn man während der Einwirkung der Schwefelsäure das Gefäss etwas schütteln könnte. Dieses war aber bei der Einrichtung, wie ich sie bisher benutzte, wegen der gefährlichen Explosionen unmöglich.

Diese drei Silikate sind als durch Säuren unzerlegbar angegeben worden.

VIII. Bestimmungen des Eisenoxyd- und Eisenoxydulgehalten in bisher durch Säuren nicht aufgeschlossenen Mineralien.

Durch die beiden eben angeführten Aufschlussmethoden war es möglich Eisenoxyd und Eisenoxydul zu bestimmen. Die erstere Methode war so genau, dass sich nach der beinahe zweistündigen Behandlung kein Eisenoxydul in Eisenoxyd umgewandelt hatte.

Im Glimmer und im Turmalin war nur Eisenoxydul enthalten; in der Hornblende war der Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydul verschieden, je nachdem die Hornblende mehr oder weniger verwittert war. Es befand sich in einigen Stücken gar kein Eisenoxyd, in anderen bis zu gleichen Theilen Eisenoxyd und Eisenoxydul. Die Bestimmung des Eisenoxyduls geschah mit einer Lösung von übermangansaurem Kali. Die etwaige Ausscheidung einer von Kalkerde herrührenden unlöslichen Verbindung ist bei dieser Bestimmung nicht störend.

IX. Aufschluss der wichtigsten durch Säuren noch nicht aufgeschlossenen Mineralien.

Folgende Mineralien habe ich theils vollständig, theils unter Zurücklassung eines kleinen Restes zerlegt, indem ich sie fein geschlämmt mit 6 Gewichtstheilen Schwefelsäure und 2 Gewichtstheilen Wasser in eine Glasröhre einschloss und sie zwei Stunden lang einer Temperatur von ungefähr 210° aussetzte: Spinell (rother von Ceylon), Chromeisenstein, Hercinit (von Ronsberg), Ceylonit (von Annily), Kreittonit (von Bodenmais), Automolit (von Fahlun), Tantalit, Titaneisen, Diopsit (aus Schweden), Asbest, thonerdehaltiger Augit, Spodumen, thonerdehaltige Hornblende, Pyrop (von Meronitz in Böhmen), Talk, Chlorit, Beryll, Oligoklas (von Ytterby in Schweden), Petalit und Cordierit.

Alle die Mineralien, welche unter den angeführten Kieselsäure enthielten, zersetzten sich, wenn man sie mit der Mischung kurze Zeit in einem offenen Gefäss erhitzte,

theilweise. Goss man zu der Schwefelsäure Flusssäure, so lösten sie sich in höchstens 3 Minuten.

Ueber jede einzelne Abtheilung dieser Notiz behalte ich mir ausführliche Mittheilung vor, wozu ich die Untersuchungen grossen Theils vollendet habe.

XVII.

Ueber die Abwesenheit des freien Ozons im oxydirten Terpentinöl.

Von

Aug. Houzeau.

(Compt. rend. t. L, p. 829.)

Trotz der Unvollständigkeit meiner Untersuchungen über diese Frage, veröffentliche ich doch die wichtigsten Versuche, welche ich in meinen Notizen über diese Gegenstände finde und welche mich seit 1857 zur Ansicht bestimmen, dass das freie Ozon nicht die directe Ursache der oxydirenden Eigenschaften des lufthaltigen Terpentinöls ist. Ich bemerke hierbei, dass ich meine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortsetzen werde.

Das Terpentinöl, welches im höchsten Grade die Fähigkeit besitzt, den Eisenvitriol zu oxydiren und schwefelsaure Indigolösung zu entfärben, verliert diese Eigenschaft vollständig, wenn man dasselbe siedend destillirt; das Destillat sowie der zurückbleibende Theil sind beide inactiv.

Auf die Vermuthung hin, dass diese Veränderung von einer Entwicklung freien Ozons oder einer Veränderung der oxydirenden Substanz durch die Wärme herrühren, brachte ich das active Terpentinöl in die Leere; es hatte nach 24 Stunden, obwohl es beim Auspumpen ins Kochen gerathen war, alle oxydirenden Eigenschaften bei-

behalten. Darauf wurde der Versuch wiederholt und dabei auf die entweichenden Gase Rücksicht genommen; zu dem Zweck brachte ich das lufthaltige Terpentinöl in eine kleine Flasche, die mit einer fast capillaren unter Quecksilber führenden Röhre versehen war. Der ganze Apparat wurde unter die Glocke der Luftpumpe gebracht. Es trat bald Kochen des Oels ein, und es verwandelte sich grossen Theils in Dampf, der die Glocke wie ein Gas anfüllte, sobald man aber Luft in die Glocke liess, verdichtete sich dieser Dampf und es blieb in der Maassglocke nur ungefähr 1 C.C. Gas zurück. Das Terpentinöl hatte seine oxydirenden Eigenschaften noch behalten (5. Aug. 1857.) Diese Versuche zeigen genügend, dass die Activität des Terpentinöls nicht von freiem activen oder inactiven Sauerstoff herrühren kann, weil sich dieser beim Verwandeln des Oels in Dampf jedenfalls hätte entwickeln müssen. Da ausserdem das active Oel nicht merkliche Mengen von Gas enthält, so entsteht die Frage, welche Art von Veränderung erleidet das Oel durch die Wärme und welches ist das oxydirende Princip?

Zur Lösung dieser Frage destillirte ich actives Terpentinöl über freiem Feuer in einer Flasche, die mit einer sehr engen Röhre verbunden und ganz von Oel erfüllt war. Die Röhre mündete unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke. Merkwürdigerweise erhielt ich bei mehren Versuchen von einem gegebenen Volum des Oeles ein fast immer gleiches Volumen eines Gases, das ich zwar noch nicht analysirt habe, von dem ich jedoch folgende Eigenschaften schon hier anführe: Es ist farblos, nicht oxydirend, unterhält das Verbrennen nicht, trübt Kalkwasser oder Barytwasser nicht, färbt kalische Pyrogallusäurelösung schwach (6,5 C.C. verloren durch diese Lösung nur 0,5 C.C.) und verbrennt mit rein blauer Flamme zu Kohlensäure.

Obwohl diese Eigenschaften auf das Kohlenoxyd passen, kann man doch nicht mit Bestimmtheit auf die Gegenwart desselben schliessen; es kann dieses Gas auch irgend einen Kohlenwasserstoff oder ein anderes Gas ent-

halten. Nichtsdestoweniger ist seine reichliche Bildung unzweifelhaft und charakterisirt die Veränderung des activen Terpentinöls durch die Wärme sehr gut. 1 Liter actives Oel gab bei einem Versuche bis 833 C.C. Gas, also beinahe das gleiche Volumen. Frisch destillirtes oder inactives Oel gab dieses Resultat natürlich nicht.

Aus Versuchen, welche ich über das Absorptionsvermögen des Terpentinöls für Sauerstoff machte, im Sonnenlichte und bei Abschluss desselben, ergab sich dass 25 C.C. inactives Oel in der Sonne am 14. Aug. 1857 mit 25 C.C. Sauerstoffgas zusammengebracht, diesen am 17. Aug. fast ganz und am 18. völlig absorbirt hatte. Am 20. Aug. Abends 5 Uhr wurden aufs Neue 25 C.C. Sauerstoff zugesetzt; sie waren am andern Tag um 4 Uhr absorbirt und so wurden bei fortwährendem Zusatz von Sauerstoff zu diesem Oele bis zum 25. Sptb. allmählich 375 C.C. also das 16fache Volum absorbirt, ohne dass diese Menge etwa die Grenze der Absorptionsfähigkeit bezeichnet. Im Dunkeln war die Absorption weniger rasch; es betrug bis zu derselben Zeit die Menge des absorbirten Sauerstoffes nur $\frac{3}{4}$ von der, welche im Lichte verschlukt wurde.

Man kann daher aus diesen Versuchen schliessen, dass das lufthaltige Terpentinöl seine Eigenschaften nicht aufgelöstem Ozon verdankt, sondern vielmehr einer noch nicht isolirten Verbindung, in welcher der Sauerstoff wahrscheinlich die Rolle spielt, die ihm in allen den Verbindungen eigen ist, welche Sauerstoff im Entstehungsmomente entwickeln können.

Ich bestreite damit aber nicht die Bildung von Ozon bei der Oxydation des Terpentinöls.

Notizen.

1) *Ueber ein Verfahren Lichtbilder von rother, grüner, violetter und blauer Farbe zu erhalten.*

Niépce de Saint-Victor (*Compt. rend. t. XLVIII p. 740*) giebt zu dem Zwecke folgende Vorschriften:

Rothes Bild. Man präparirt das Papier mit einer Auflösung von 20 Th. salpetersaurem Uranoxyd in 100 Th. Wasser, indem man das Papier 15—20 Minuten in dieser Lösung lässt und es im Dunkeln über Feuer trocknet; man kann es auch mehre Tage vor dem Gebrauche präpariren.

Zum Copiren ist je nach der Stärke des Lichts und der Intensität des negativen Bildes eine Bestrahlung von 8—10 Minuten in der Sonne und 1—2 Stunden bei trübem Wetter erforderlich. Das aus dem Copirrahmen genommene Bild wäscht man einige Sekunden mit Wasser von 50—60° und taucht es dann in eine Lösung von rothem Blutlaugensalz (2 p.C.) das Bild tritt dann nach einigen Minuten mit schöner rother Farbe hervor, man wäscht es mit mehrmals erneuertem Wasser, bis dieses vollkommen klar bleibt und lässt es trocknen.

Grüne Farbe. Ein auf die angegebene Weise erhaltenes rothes Bild wird ungefähr 1 Minute in eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul getaucht, und ohne es zu waschen am Feuer getrocknet, wobei die grüne Farbe erscheint; man fixirt es durch Eintauchen während einiger Sekunden in einer Lösung von 4 Th. Eisenvitriol und 4 Th. Schwefelsäure in 100 Th. Wasser, zieht es dann durch Wasser und lässt es am Feuer trocknen.

Violettes Bild. Das mit salpetersaurem Uranoxyd präparirte Papier wird in dem Copirrahmen exponirt, dann in warmem Wasser gewaschen und in eine Goldchloridlösung ($\frac{1}{2}$ p.C.) gebracht; hat das Bild eine schöne violette Farbe angenommen, so wäscht man es mit mehrmals erneuertem Wasser und trocknet es.

Blaues Bild. Das Papier wird mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz (20 p.C.) präparirt, im Dunkeln ge-

trocknet und in den Copirrahmen gebracht. (Man kann das Papier auch mehrere Tage zuvor bereiten.) Man nimmt es aus dem Rahmen, wenn die bestrahlten Theile eine schwache blaue Farbe angenommen haben, bringt es während 5—10 Secunden in eine stark gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid, wäscht einmal mit Wasser und giesst dann auf das Bild eine auf 50—60° erwärmte kalt gesättigte Oxalsäurelösung, wäscht 3—4mal und lässt trocknen.

---

2) *Ueber die Activität, welche das Licht einem von demselben getroffenen Körper ertheilt.*

Von Niepce de Saint-Victor.

(Compt. rend. t. XLVIII, p. 741.)

In Beziehung auf meine Mittheilungen, dass das Licht einem bestrahlten Körper eine bleibende Activität ertheilt (s. dies. Journ. LXXIV, 233 und LXXVI, 396) sind mir Entgegnungen gemacht worden, die ich durch einen einzigen Versuch zu widerlegen gedenke.

Ich steckte in einen Eisbehälter eine Röhre aus Weissblech, welche eine mit Weinsäure getränkte Pappe enthielt, die zuvor der Sonne ausgesetzt worden war; die Röhre blieb 48 Stunden mit Eis umgeben, während ihre Oeffnung mit einem empfindlichen Papier bedeckt war, das ich mit salpetersaurem Silber präparirt und getrocknet hatte. Als negatives Bild diente ein zwischen der Oeffnung und dem empfindlichen Papier eingeschaltetes dünnes mit grossen Buchstaben bedrucktes Papier. Als ich annehmen konnte, dass das Licht der Pappe hinlänglich eingewirkt habe, behandelte ich das empfindliche Papier mit Gallussäure und erhielt ein Bild. Wäre das Papier mit Jodsilber getränkt gewesen, so würde das Bild viel kräftiger ausgefallen sein; so aber, wie es ist, beweist es vollständig, dass das Licht wirklich und unabhängig von einer Wärmestrahlung eine Wirkung ausgeübt hat und diess wollte ich zunächst beweisen.

Was die Wirkung der Wärme betrifft, so weiss ich aus Versuchen, welche ich seit mehreren Monaten fortsetze, dass eine solche existirt. Ich erwähne nur vorläufig, dass durch die dunkle Strahlung einer Wärmequelle von 100° nach Belieben positive oder negative Bilder erhalten werden können, je nach der Präparation des Papiers.

Die Wärme kann also unter gewissen Umständen Resultate hervorbringen, welche ich in meinen ersten Untersuchungen dem Lichte zuschrieb. Die Wärme- oder Lichtstrahlen erzeugen unbestreitbar chemische Wirkungen, welche aber verschieden sind und die man desshalb unterscheiden muss, selbst wenn sie gleichzeitig stattfinden. Wenn man die Röhre, in der eine bestrahlte Pappe ist, erwärmt, was ich zu einer Zeit empfahl, wo ich über die verschiedene Wirkung des Lichts und der Wärme noch nicht klar war, so bildet sich der Abdruck schneller und ist intensiver, weil sich beide Wirkungen vereinigen, wie ich aber gezeigt habe, ist das Licht allein hinreichend, ohne Erhöhung der Temperatur und ohne Mitwirkung der Wasserdämpfe ein sehr kräftiges Bild zu geben. Was den Einwurf betrifft, dass das Bild durch ein dünnes Glimmer- oder Glasplättchen nicht entsteht, so erinnere ich nur an meine erste Abhandlung (s. dies. Journ. LXXIV, 233) aus der man ersieht, dass die durch das Licht ertheilte Activität nicht durch das Glas dringt und dasselbe von den Lichtstrahlen gilt, welche an der Luft langsam verbrennender Phosphor giebt, die auch nicht auf empfindliches Papier einwirken.

---

3) *Ueber Thermographie.*

Von Niépce de Saint-Victor.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 1001.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind eine Ausdehnung jener von Moser, Knorr und Draper; ich glaube, dass ich den bisher bekannten Thatsachen eine

grosse Zahl neuer zufügen kann, welche einiges Licht über diese Erscheinungen verbreiten werden.

Legt man auf eine durch Berührung mit kochendem Wasser erhitzte Metallplatte einen Kupferstich oder ein mit Buchstaben bedrucktes Papier und darauf ein Papierblatt, welches zuerst mit salpetersaurem Silberoxyd dann mit Goldchlorid getränkt worden ist, so erhält man ein violettes Bild von den Schatten des Kupferstichs oder der Buchstaben; ein bisterbraunes von den Lichtern des Stichs, wenn das Papier nur mit Silberlösung präparirt war.

Auch in mehren Millimetern Entfernung reproduciren sich grosse Buchstaben auf diese Weise, dagegen nicht, wenn man ein überall zusammenhängendes selbst sehr dünnes Blatt von Glimmer oder Metall dazwischen bringt.

Mit Tinte, Graphit oder Holzkohle gemachte Zeichnungen auf gewöhnlichem Papier reproduciren sich nicht, wohl aber, wenn sie auf vegetabilisches Papier (*papier végétale*) gemacht sind.

Glasirte Platten oder Teller von Porcellan, auf welche schwarze Buchstaben oder verschiedenfarbige Dessins aufgetragen und eingebrannt sind, geben Abdrücke, mit Glasur überzogene Buchstaben etc. aber nicht.

Münzen und Cameen reproduciren sich sehr gut, selbst auf 1 Mm. Entfernung, auch wenn ein sehr dünnes Blatt von Glimmer, Silber oder Kupfer dazwischen gelegt wird, wenn nur die Pressung stark und die Temperatur hoch genug ist.

Wenn ein Papier, auf welches eine Zeichnung mit Kienruss oder selbst mit Holzkohle gemacht ist, so stark erhitzt wird, dass es sich bräunt, so sind auf der Rückseite, die dem Schatten entsprechenden Theile stärker verkohlt als die den Lichtern entsprechenden. Aehnlich ist die Wirkung einer mehrfarbigen Feder oder eines buntgemusterten Wollengewebes; auch hier verändert die Wärme die Schatten mehr als die Lichter. Wird der vielfarbige Körper während des Erhitzens in Berührnng mit einem durch Cyankalium imprägnirten Papier gebracht, so copiren sich die Schatten stärker als die Lichter.

Gewebe von verschiedenen Faserstoffen, welche schwarz und weiss oder vielfarbig sind, geben auf dem mit Silber und Gold präparirten Papier gleichfalls ein Bild, welches aber sehr veränderlich ist; die Schatten copiren sich im Allgemeinen am besten, in manchen Fällen dagegen die Lichter und es scheint diess von der Natur des Farbstoffes und von der zu seiner Befestigung angewandten Beize abzuhängen. In der That die mit demselben Farbstoffe, aber mit verschiedenen Beizen erzeugten Farben reproduciren sich sehr ungleich und verschiedenartig wie z. B. die des Krapp.

Bei einem Kattun mit indigblauem Grund und weissen Stellen erhält man stets nur vom blauen Grunde ein Bild, bei einem Grund von Berlinerblau geben dagegen die weissen Stellen das Bild. Und wenn man auf Papier oder Porcellan Streifen von Indigblau und von Berlinerblau macht, so reproduciren sich nur die ersteren. Ich habe vergebens versucht, Bilder mit dem Focus einer Linse zu erhalten, welche das Bild eines erhitzten Gegenstandes geben sollte.

Die Wirkung, durch welche das thermographische Bild entsteht, ist jedenfalls eine sehr complicirte; einen grossen Antheil haben die Wärmestrahlen, aber auch die von dem erhitzten Körper ausgehenden Dämpfe können dabei mitwirken. Bei den Bildern wenigstens, welche Münzen und trockne Stempel geben, ist die Wirkung der Wärme vorwiegend und ich glaube sicher, dass eine hinreichend hohe Temperatur unter gewissen Umständen ähnliche Wirkungen hervorbringt wie das Licht, z. B. Reduction der Silber- und Goldsalze, Veränderung der Gewebe etc.

---

4) *Ueber die Anwendung der Schwefelsäure des Gypses zur Fabrication von schwefelsaurem Kali und Natron.*

Von F. Margueritte.

(Compt. rend. t. L, p. 760.)

Wenn man Kochsalz mit einem Sulfat glüht, dessen Base ein flüchtiges Chlorid bilden kann, so entsteht dieses

bei der Destillation und schwefelsaures Natron bleibt im Rückstand; es giebt z. B. schwefelsaures Zinkoxyd mit Chlornatrium beim Glühen Chlorzink, welches sich verflüchtigt und schwefelsaures Natron, welches zurückbleibt; auf gleiche Weise verhalten sich mehrere andere Sulfate. Alle diese Resultate sind bis jetzt ohne Anwendung in der Industrie geblieben, weil die geeigneten Sulfate nicht billig genug beschafft werden können.

Könnte man die Schwefelsäure anderer Salze, die in grosser Menge in der Natur vorkommen, wie des Gypses, der schwefelsauren Magnesia, der Vitriole etc. zu diesem Zwecke anwenden, und mit einem solchen Sulfate leicht ein flüchtiges Chlorür darstellen, welches das Sulfat wieder regeneriren liesse, so wäre die Aufgabe gelöst. Man wird aus Nachfolgendem sehen, dass das schwefelsaure Bleioxyd und das Chlorblei allen diesen Anforderungen genügt.

Man glüht ein Gemisch gleicher Aequivalente von Chlornatrium oder Chlorkalium (jenachdem man das Natron- oder Kalisulfat haben will) und schwefelsaures Bleioxyd; die Masse kommt sehr leicht in Fluss, wird ganz klar und durchsichtig und es entweichen dicke weisse Dämpfe von Chlorblei, so lange bis die Reaction beendigt ist, d. h. bis Alles zu schwefelsaurem Natron und Chlorblei geworden ist.

Darauf giesst man die geschmolzene Masse aus und behandelt sie mit Wasser, sie giebt beim Krystallisiren schwefelsaures Natron und einen unlöslichen Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd, dessen Menge mit der Dauer der Schmelzung wächst; es wird zu einer nächsten Operation immer wieder verwendet.

Das Chlorblei, dessen Dampf man verdichtet und gesammelt hat, wird in Gypslösung oder in Meerwasser gebracht, wodurch sich lösliche Chlorüre und fast völlig unlösliches schwefelsaures Bleioxyd bilden. Man erhält also das schwefelsaure Bleioxyd von jeder Operation immer wieder.

Die Reactionen werden durch die Formeln ausgedrückt:

$$NaCl + PbO, SO_3 = NaO, SO_3 + PbCl.$$
$$PbCl + MO,SO_3 = PbO, SO_3 + MCl.$$

MO ist die Base irgend eines löslichen Sulfats, das leicht und billig zu beschaffen ist.

Zur Regeneration des schwefelsauren Bleioxyds aus Chlorblei ist es nöthig, das letztere mit einer verdünnten Lösung des Chlorürs zu digeriren, da concentrirte Lösungen der Chlorüre von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium etwas Blei in Lösung halten.

Zur zweckmässigen Ausführung dieses continuirlichen Verfahrens der Glaubersalzbereitung ohne Anwendung von freier Schwefelsäure und ohne erheblichen Verlust an Bleisalz, ist es nothwendig, dass die Heerdsohle auf der das Gemenge geglüht wird, möglichst grosse Oberfläche hat und nicht dick ist, sowie das Feuer so zu reguliren dass der auf die Schmelze eintretende Luftstrom die Dämpfe des Chlorbleis rasch entfernt, jedoch aber die schmelzende Masse nicht etwa erkaltet.

---

5) *Ueber einen neuen mit dem Aldehyd isomeren Körper.*

Von A. Bauer.

(*Compt. rend. t. LI, p. 55.*)

Würtz hat gefunden, dass das Chlorzink bei erhöhter Temperatur sehr lebhaft auf Glykol reagirt unter Bildung von Aldehyd und mehreren anderen öligen, ätherischen Körpern, von denen er aber zu wenig erhalten hat, um sie genauer untersuchen zu können.

Unter diesen Körpern ist namentlich einer, welcher sich durch einen auffallend scharfen und durchdringenden Geschmack unterscheidet; Würtz hat eine kleine Menge davon gesammelt und analysirt und schloss daraus, dass dieser Körper isomer mit dem Aldehyd ist.

Ich habe die Wirkung des Chlorzinks auf Glykol aufs Neue studirt um diesen Körper in grösserer Menge zu erhalten und nach der Methode von Würtz Glykol mit Chlorzink behandelt. Die hiebei entstehende wässrige

Flüssigkeit enthält nur sehr wenig Aldehyd; schüttelt man sie aber mit einigen Chlorcalciumstücken, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht einer ätherischen unlöslichen Flüssigkeit ab, die abgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde. Sie ging fast ganz zwischen **105** und **110°** über. Nach der damit gemachten Analyse ist der Körper isomer mit Aldehyd; seine Dampfdichte fand ich 2,877 entsprechend der Formel $C_4H_8O_2$ d. i. die doppelte des Aethylenoxyds und des Aldehyds.

Die Zusammensetzung, sowie die Molecularcondensation könnten zur Ansicht führen, diese Körper verhalten sich zum Aethylenglykol wie der Aether zum Alkohol oder er stehe zum Diäthylenalkohol in dem Verhältnisse, wie das Aethylenoxyd zum Glykol.

Um mich davon zu überzeugen und das Glykol aus diesem neuen Körper zu regeneriren, habe ich denselben in 2 zugeschmolzenen Röhren, und zwar in der einen Röhre mit krystallisirbarer, in der andern mit wasserfreier Essigsäure während eines Monats erhitzt; es fand jedoch keine Wirkung statt und bildete sich kein Essigsäureglykol. Dieser Versuch zeigt, dass der neue Körper zum Glykol in keiner directen Verbindung steht. Ich dachte dass er vielleicht ein Derivat von Aldehyd sei, das durch Einwirkung des Chlorzinks auf Glykol entsteht und fand, dass es in der That so ist. Directe Versuche haben gezeigt, dass dieser scharfe Körper gleichfalls entsteht, wenn man Aldehyd mit Chlorzink im Wasserbad erhitzt.

Ich nenne diesen Körper *Acraldehyd.* Er siedet bei **110°**, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Proportionen und reducirt die ammoniakalische Silberlösung augenblicklich. Sein Geschmack ist ausserordentlich scharf und stechend, der Geruch durchdringend; die Dichte bei 0° gleich **1,033**.

Der ölige Körper, welcher gleichzeitig mit dem Acraldehyd entsteht, ist reicher an Kohlenstoff, siedet bei höherer Temperatur und nähert sich in seiner Zusammensetzung einem Kohlenwasserstoff nC_2H_2; er entsteht durch Deshydratation des Aldehyds, wie folgende Gleichung zeigt $C_2H_4O = C_2H_2 + H_2O$.

---

6) *Meteorit von Harrison, Indiana.*

Unter sehr heftigem Getöse fiel am 28. März 1859
der Grafschaft Harrison, Staat Indiana in den vereinig
Staaten, ein Meteorstein, dessen Erscheinung auf ein
Gebiet von 4 Quadratmeilen beobachtet wurde. Man
von ihm bis jetzt 4 Stücken gefunden, welche La
Smith beschrieben und analysirt hat (Sillim. Am. Jou
XXVIII, Nr. 84 p. 409.)

Drei davon sind cubisch, das vierte länglich, alle
einem schwarzen glasigen Ueberzug versehen und bie
auf dem Bruch das gewöhnliche graue Ansehen der s
nigen Meteoriten mit eingesprengten metallischen Th
chen dar. Man unterscheidet bei genauer Besichtigu
schwarzes glasirtes und schwarzes mattes Mineral, fer
ein weisses und endlich metallische Theilchen.

Das mittlere spec. Gew. ist 3,465. Der Magnet sch
das Pulver in

4,91 nickelhaltiges Eisen und
95,19 erdige Mineralien. Diese zerfielen durch Sä
säure in

62,49 p.C. Lösliches.
37,51 p.C. Unlösliches.

Der metallische Theil bestand aus:		Der erdige aus:	
Eisen	86,781	$\dddot{\mathrm{Si}}$	47,06
Nickel	13,241	$\dot{\mathrm{Fe}}$	26,05
Kobalt	0,342	$\dot{\mathrm{Mg}}$	27,61
Kupfer	0,036	$\ddot{\bar{\mathrm{Al}}}$	2,35
Phosphor	0,026	$\dot{\mathrm{Ca}}$	0,81
Schwefel	0,022	$\dot{\mathrm{Na}}$	0,42
		$\dot{\mathrm{K}}$	0,68

Demnach ergiebt sich die Zusammensetzung des 1
teorits wie folgt:

Nickelhaltiges Eisen	4,989
Schreibersit	0,009
Magnetkies	0,001
Olivin	61,000
Pyroxen und Albit	34,000

XIX.
Ueber das Cocaïn, eine organische Base in der Coca.

Schreiben von

Fr. Wöhler an **W. Haidinger.**

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. 1860.)

Vorwort von Haidinger.

Indem ich der hochverehrten mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe das werthvolle Schreiben meines hochverehrten Freundes Wöhler überreiche, erlaube ich mir einige Worte über den Antheil zu sagen, welchen ich selbst dabei genommen, und der Veranlassung war, dass es mir gegönnt ist die erste Kunde über die Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers, des Cocaïns, vorzulegen. Schon während der Vorbereitung für die Erdumsegelung hatte Wöhler in einem Schreiben den Wunsch ausgesprochen, von dieser so vielfältig besprochenen Pflanze durch die „Novara" Material zur chemischen Untersuchung zu erhalten. Herr Dr. Scherzer hatte in einer Sitzung (am 7. April, Mittheilungen 1857, Bd. I, St. 130) der k. k. geographischen Gesellschaft die Erwerbung von Coca zu Versuchen aller Art als eine der Aufgaben hingestellt. Während der Zeit der Reise glaubte ich der unmittelbare Bezug könnte rascher noch zum Ziele führen, und wurde dabei auf das Freundlichste von unserem hochverehrten correspondirenden Mitgliede Herrn Dr. J. J. v. Tschudi unterstützt, der selbst zu diesem Zwecke an seinen Freund Herrn Mariano de Rivero, damals Generalconsul der Republik Peru in Brüssel, schrieb. Der leider zu früh eingetretene Tod dieses hochverdienten Mannes unterbrach die eingeleiteten Schritte. Als aber Herr Dr. Scherzer im Mai 1859 die „Novara" in Valparaiso verliess, und über Lima und Panama nach Europa ging, anstatt die Fregatte um das Cap Horn herum zu begleiten, so erwarb er nicht

nur eine gute Partie Coca, sondern er sah auch die Ungelegenheit, einen Theil als Passagiergut mit sich zu führen, nicht für zu gross an, um sie nur ja gewiss frisch und im guten Zustande nach Europa zu bringen. Anfangs September kam Dr. Scherzer in Wien an. Am 13. holte ich ihn in seiner Wohnung ab, wir nahmen die Kiste Coca mit in die k. k. geologische Reichsanstalt. Dort wurde sie eröffnet, die äussere Holzkiste und sodann das innere verlöthete Weissblechbehältniss. Es wurde ein Theil des Inhaltes herausgenommen zur Uebergabe an die Herren k. k. Regierungsrath Prof. K. D. Schroff, k. k. Prof. Redtenbacher u. s. w., und ohne den Inhalt an Blättern auszuleeren, sandte ich den Rest, der Schätzung nach etwas mehr als die Hälfte des Ganzen (einer „Arroba" = 20,573 Wiener Pfund) an meinen hochverehrten Freund Wöhler nach Göttingen ab. Durch die Erdumsegelung der k. k. Fregatte „Novara" unter unseres trefflichen, unternehmenden Dr. Scherzer's aufmerksamer Sorgfalt, ging auf diese Weise der Wunsch unseres Wöhler in Erfüllung. Nur wenige Wochen später, am 9. October, sandte mir auch Herr v. Tschudi ein Packetchen Coca, etwa ein Pfund, das er selbst von seiner letzten südamerikanischen Reise mitgebracht, und das ich gleichfalls an Freund Wöhler spedirte. Auch die von einem bolivianischen Chemiker dargestellte „Cocaïna" hatte Herr v. Tschudi an Wöhler gesandt, die sich aber, wie Letzterer fand, als Gyps erwies, wie dieses Herr v. Tschudi selbst in einer früheren unserer Sitzungen mittheilte. So war es mir vergönnt, gewissermaassen als verbindendes Glied zwischen den mit Wien und dem Kaiserreiche zusammenhängenden Unternehmungen einerseits und dem Orte der chemischen Untersuchung Göttingen andererseits zu wirken, ohne doch selbst einen Antheil von Arbeit als eben diese Vermittlung mein nennen zu dürfen. Aber gerade diese ist es, welche meinen hochverehrten Freund Wöhler bestimmte, an mich sein Schreiben zu richten, wofür ich ihm hier meinen innigsten Dank darbringe.

Göttingen, am 28. Februar 1860.

Die wunderbaren physiologischen Wirkungen, welche von der Coca, den Blättern von *Erythroxylon Coca*, berichtet werden, und welche diese Pflanze in Südamerika zu einem Gegenstand der Cultur und des Handels gemacht haben, liessen schon im Voraus darin einen besonderen organischen Körper als das eigentlich wirksame Princip vermuthen, von dem mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen war, dass er zur Classe der organischen Basen gehören werde. Auch sind zur Auffindung dieses wirksamen Bestandtheiles bereits verschiedene Versuche gemacht worden, von denen aber keiner zu einem positiven Resultate geführt hat, vielleicht weil zu kleine Mengen der Blätter oder zu alt gewordenes Material zur Untersuchung genommen wurden. Diese letzteren Schwierigkeiten sind nun durch die grosse Quantität Coca beseitigt worden, welche Sr. k. k. Apostolischen Majestät Fregatte „Novara" von ihrer Reise um die Erde mitgebracht, und wovon mir eine Partie durch die Direction der k. k. geologischen Reichsanstalt freundlichst zugesendet worden ist. Ueberhäuft mit zu vielen anderen Obliegenheiten, war ich nicht im Stande, diese interessante Arbeit selbst vorzunehmen. Ich übertrug sie einem der Assistenten am hiesigen Laboratorium, Herrn Niemann, der, vollkommen geübt in dergleichen Untersuchungen, dieselbe mit grossem Geschick und rühmlichster Ausdauer ausgeführt hat, und dem es gelungen ist in der Coca in der That eine eigenthümliche, krystallisirbare organische Base zu entdecken, der nach dem üblichen Sprachgebrauch der Name *Cocaïn* beigelegt werden kann. Die Arbeit ist indessen noch weit entfernt beendigt zu sein, denn wenn auch das Dasein und die Eigenthümlichkeit des Cocaïns feststeht, so ist doch seine Zusammensetzung noch nicht sicher ausgemittelt, und es sind über die zweite Hauptfrage, die Art seiner physiologischen Wirkungen, die vielleicht zu wichtigen medicinischen Anwendungen führen, die beabsichtigten Beobachtungen an Thieren und Menschen noch nicht gemacht, und es sind die übrigen Bestandtheile der Pflanze, worunter sich eine eigenthümliche Gerbsäure zu befinden scheint,

noch nicht näher untersucht. Die gegenwärtige Mittheilung ist also nur eine vorläufige, mit dem Vorbehalte, der kaiserlichen Academie später die vollständigen Resultate in einer ausführlichen Abhandlung vorlegen zu dürfen.

Zur Darstellung des Cocaïns wandte Herr Niemann, nach mancherlei fruchtlosen Versuchen, das folgende Verfahren als das zweckmässigste an: Die fein zerschnittenen Cocablätter wurden mehrere Tage lang mit Alkohol von 85 p.C., dem etwas Schwefelsäure beigemischt war, digerirt, die entstandene dunkelbraun-grüne Lösung ausgepresst, filtrirt, und darauf mit Kalkhydrat versetzt. Hierdurch wurden unter anderem ein Theil des Chlorophylls und ein Wachs ausgeschieden, welches aus dem Niederschlage farblos dargestellt werden konnte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, die schwach alkalisch reagirte, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, der grösste Theil des Alkohols davon abdestillirt und der Rest desselben im Wasserbade abgedunstet. Der Rückstand wurde mit Wasser vermischt, wodurch eine schwarzgrüne, halbflüssige Masse abgeschieden wurde, welche viel Chlorophyll enthielt, während sich eine gelbbraune Lösung bildete, die von ersterer abfiltrirt werden konnte. Diese Lösung enthält nun das Cocaïn als schwefelsaures Salz. Sie wurde mit kohlensaurem Natron versetzt, wodurch die Base in noch unreinem Zustande als brauner Niederschlag gefällt wurde. Der Niederschlag wurde mit Aether behandelt, welcher das Cocaïn mit Zurücklassung der Unreinigkeiten auflöste. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb es in Gestalt einer eigenthümlich riechenden, noch grünlichgelb gefärbten firnissähnlichen Masse zurück, in der sich aber bald concentrisch-strahlige Krystallisationen zu zeigen anfingen. Durch wiederholte Behandlung mit Alkohol wurde es geruch- und farblos erhalten. Am besten krystallisirte es aus der Alkohollösung, wenn diese mit so viel Wasser versetzt wurde, dass ein Niederschlag zu entstehen anfing.

Das Cocaïn krystallisirt in farb- und geruchlosen kleinen Prismen. In Wasser ist es schwer, in Alkohol leichter und sehr leicht in Aether löslich. Seine Auflösung in Alkohol reagirt stark alkalisch und besitzt einen eigenen

bitterlichen Geschmack. Dabei übt es auf die Zungennerven die merkwürdige Wirkung aus, dass die Berührungsstelle nach wenigen Augenblicken wie betäubt, fast gefühllos wird. Es schmilzt schon bei 98° C., und erstarrt dann wieder strahlig-krystallinisch. Stärker erhitzt, färbt es sich erst röthlich und zersetzt sich dann unter Entwickelung eines ammoniakalischen Geruchs. Nur ein sehr kleiner Theil scheint sich dabei unzersetzt zu verflüchtigen. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Das Cocaïn neutralisirt die Säuren vollständig, indessen scheinen die meisten Salze nicht leicht zu krystallisiren, sondern lange im amorphen Zustande zu verharren. Am leichtesten, feinstrahlig krystallisirt das salzsaure Salz. Salzsaures Gas wird von trocknem Cocaïn unter so starker Wärmeentwickelung gebunden, dass letzteres dabei schmilzt.

Die Lösung des salzsauren Cocaïns ist durch folgende Reactionen charakterisirt.

Kaustische und kohlensaure Alkalien fällen daraus weisses Cocaïn, löslich im Ueberschuss von Ammoniak, nicht in dem von fixem Alkali.

Goldchlorid bildet einen hellgelben, dickflockigen Niederschlag, löslich in heissem Wasser, noch leichter in heissem Alkohol, woraus das Doppelsalz in glänzenden gelben Blättchen auskrystallisirt. Sehr merkwürdig ist sein Verhalten beim Erhitzen, indem es dabei ein Sublimat von *Benzoësäure* giebt.

Platinchlorid bildet einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag, der rasch krystallinisch wird.

Quecksilberchlorid fällt eine weisse amorphe Verbindung.

Phosphormolybdänsäure fällt weissgelb, flockig.

Pikrinsäure schwefelgelb, flockig, bald harzähnlich werdend.

Gerbsäure bewirkt für sich keine Färbung, aber auf Zusatz von Salzsäure entsteht sogleich ein dichter graulicher Niederschlag, der ebenfalls sich bald harzähnlich zusammenballt.

Jodwasser bewirkt einen kermesbraunen Niederschlag.

XX.
Beiträge zur Kenntniss der Constitution der Zuckersäure und Weinsäure.

Von

Heintz.

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Acad. Juni 1860.)

Veranlasst durch einige Versuche über die Zuckersäure, welche Liebig*) in seiner Abhandlung „über die Bildung der Weinsäure aus Milchzucker und Gummi" erwähnt, und auf welche gestützt er bestreitet, dass die Niederschläge, welche durch essigsaures Bleioxyd in Lösungen von zuckersauren Salzen hervorgebracht werden, Essigsäure enthalten, eine Ansicht, welche der Verf. vor 16 Jahren in seiner Abhandlung über die Zuckersäure**) ausgesprochen hatte, hat dieser die Frage nach der Constitution zunächst der letzteren Säure von Neuem aufgenommen.

Der Verf. hat sich überzeugt, dass die Angabe von Liebig gegründet ist, und dass die genannten Bleiniederschläge in der That von Essigsäure frei erhalten werden können. Seinen früheren Versuch, bei welchem er Essigsäure darin gefunden hat, erklärt er dadurch, dass bei Darstellung des dabei verwendeten Salzes etwas des in der Kochhitze in eine compacte, klebrige Masse zusammenballenden Salzes, dessen später Erwähnung geschehen wird, erzeugt worden war, welches eine merkliche Menge der Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit so eingeschlossen hatte, dass sie durch Waschen nicht entfernt werden konnte.

Der Verf. erhielt, indem er genau die von Liebig gegebene Vorschrift befolgte, ein Salz, welches genau dieselbe Zusammensetzung besass, wie das von Liebig

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 1 u. dies. Journ. LXXIX, 129

**) Pogg. Ann. LX, 315.

analysirte. Die dabei gefundenen Zahlen entsprechen aber keiner einfachen Formel, und man darf es daher als ein Gemisch mindestens zweier Körper betrachten. Liebig macht es wahrscheinlich dass darin Zuckersäure gar nicht mehr enthalten sei. Er giebt nämlich an, dass es ihm nicht gelungen sei, aus der mittelst Schwefelsäure aus dem Bleisalz dargestellten Säure, welche zur Entdeckung der Essigsäure der Destillation unterworfen worden war, dadurch, dass er sie zur Hälfte mit Kali neutralisirte, saures zuckersaures Kali zu erhalten. Der Verf. hat sich überzeugt, dass nicht allein aus der durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz ausgeschiedenen Säure saures zuckersaures Kali wieder erhalten werden kann, sondern dass auch die ganze Menge des Kohlenstoffgehalts in dem Bleisalze in Form von Zuckersäure darin enthalten ist.

Zu Nachweiss dessen benutzte der Verf. folgende zwei Methoden:

1) Eine gewogene Menge sauren zuckersauren Ammoniaks wurde in kochender Lösung in eine ebenfalls kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd gebracht, die während des Kochens vor dem Zutritt der Luft möglichst geschützt war. Gleichzeitig wurde das Verspritzen vollkommen vermieden. Der erhaltene Niederschlag ward bei Luftabschluss auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, mit kochendem Wasser möglichst schnell ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Durch die Analyse wurde der Kohlenstoffgehalt dieses Salzes, das von Kohlensäure frei war, ermittelt, und gefunden, dass die gewogene Menge des Bleisalzes gerade so viel davon enthielt, wie das zur Darstellung desselben angewendete saure zuckersaure Ammoniak. Die Differenz des Versuchs und der Rechnung betrug nur 0,0024 Grm.

2) Eine gewogene Menge des Bleisalzes von bekanntem Kohlenstoffgehalt wurde mit Wasser angeschüttelt, dem so viel kohlensaures Kali beigegeben war, dass die Zuckersäure dadurch nur unvollkommen gesättigt werden konnte. Durch die Lösung ward bis zur vollkommenen Zersetzung des Bleisalzes Schwefelwasserstoff geleitet und die filtrirte schwach saure Flüssigkeit sogleich unter Zu-

satz eines möglichst geringen Ueberschusses von essigsaurer Baryterde zur Trockne verdunstet. Der trockne Rückstand wurde in Wasser vertheilt, um den essigsauren Baryt zu lösen und die Mischung mit dem dreifachen Volum Alkohol gemischt, um den zuckersauren Baryt vollkommen zu fällen. Der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Analyse des Niederschlags, welcher sich auf dem Filtrum fand, lehrte, dass er aus reiner zuckersaurer Baryterde bestand. Bei zwei Versuchen war die Menge des erhaltenen Barytsalzes sehr nahe der gleich, welche nach der Rechnung unter der Voraussetzung erhalten werden musste, dass der gesammte Kohlegehalt des Bleisalzes in den Barytniederschlag übergegangen war. In einem Falle hatte der Verf. auf 100 Th. des angewendeten Bleisalzes von dem Barytsalze 0,1 Th. zu wenig, in einem andern 0,54 Th. zu viel erhalten.

Hiernach ist nicht mehr zu bezweifeln, dass das Bleisalz eine reine zuckersaure Verbindung ist.

Welcher Umstand es veranlasst hat, dass es Liebig bei seinem Versuche nicht gelungen ist, aus dem Bleisalze das saure Kalisalz der Zuckersäure wieder herzustellen, hat der Verf. vergebens zu ermitteln sich bemüht. Denn auch den Grund für das nicht Wiedererscheinen der letzteren, welchen Liebig selbst als möglich bezeichnet, nämlich dass die Zuckersäure unter dem Einflusse von etwas überschüssiger Schwefelsäure und der Kochhitze zersetzt sein mochte, erklärt der Verf. für unstatthaft, da es ihm gelungen ist, nach 48-, selbst nach 140stündigem Kochen einer Mischung von Zuckersäure mit verdünnter Schwefelsäure aus diesem Gemisch noch bedeutende Mengen sauren zuckersauren Kalis wieder zu erhalten, obgleich sich dabei allerdings die Flüssigkeit gebräunt hatte, selbst ein brauner Niederschlag entstanden war. Ja in einem anderen Falle, wo ein ähnliches Gemisch in einem zugeschmolzenen Rohr 9 Tage lang täglich etwa 13—14 Stunden der Hitze des kochenden Wassers ausgesetzt worden war, gelang es ebenfalls mit Leichtigkeit, einen grossen

Theil der Zuckersäure in Form des Kalisalzes wieder zu gewinnen. Bei dem zuerst erwähnten Versuche vermochte der Verf. weder Weinsäure noch ein Kohlehydrat in der braun gewordenen Flüssigkeit zu entdecken. Dagegen bildete sich eine braune amorphe, in Alkohol lösliche, harzartige Substanz, welche sich als in Wasser wenig löslich bei dem Versuche aus der kochenden Flüssigkeit ausschied und eine Säure, die mit Baryt ein in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Salz bildet. Dieses Salz, welches der Verf. nur in geringer Menge erhielt, war noch bräunlich gefärbt. Die bei der Analyse desselben gefundenen Zahlen stimmen nahe mit der Formel $C_8H_3BaO_6$ überein. Ob demselben diese Zusammensetzung wirklich zukommt, müssen spätere Versuche erweisen. Vorläufig darf nur aus den Resultaten der Analyse geschlossen werden, dass beim Kochen der Zuckersäure mit verdünnter Schwefelsäure Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ausgeschieden werden und zwar verhältnissmässig mehr Sauerstoff und Wasserstoff als Kohlenstoff. Man darf daher vermuthen, dass sich dabei Kohlensäure entwickelt. Diess wird durch den letzterwähnten Versuch bestätigt. Beim Oeffnen nämlich des Rohrs, in welchem die Zuckersäure lange Zeit gemischt mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt worden war, drang aus der Oeffnung eine bedeutende Menge Gas, welches durch Kalkwasser geleitet dieses sofort stark trübte.

Die Resultate dieser Versuche stehen mit der Annahme Liebig's, wonach die Zuckersäure eine mit einem Kohlehydrat gepaarte Säure, wonach sie ein Glukosid sein soll, nicht im Einklang.

Der Verf. war der Meinung, die nähere Untersuchung des so viel Basis enthaltenden Bleisalzes der Zuckersäure, können über die Constitution derselben Aufschluss geben. Desshalb stellte er sich zuerst die Frage, ob das Salz, wie es Liebig dargestellt hat, und welches auch der Verf. bei Anwendung derselben Darstellungsmethode von derselben Zusammensetzung erhielt, wie Liebig, eine constante Zusammensetzung besitzt oder nicht. Seine Versuche lehren, dass es nicht der Fall ist, dass ihm vielmehr allein schon

durch sehr anhaltendes Kochen bei Gegenwart überschüssigen essigsauren Bleioxydes mehr Basis zugeführt werden könne. Seine Zusammensetzung nähert sich dann ausserordentlich der Formel $C_{12}H_4Pb_6O_{16}$. Genau von dieser Zusammensetzung erhält man es jedoch nur, wenn man die Bildung von freier Essigsäure bei Entstehung des Salzes gänzlich vermeidet. Diess gelingt einfach dadurch, dass man an Stelle des neutralen essigsauren Bleioxyds das basische Salz zu der Darstellung desselben verwendet. Man braucht dann die Mischung nur eine halbe oder höchstens eine Stunde zu kochen, um es in reinem Zustande zu erhalten.

Hiernach ist die Zuckersäure eine sechsbasische Säure, d. h. ihr Hydrat kann 6 Atome Wasserstoff gegen 6 Aome Metall, namentlich Blei, austauschen. Man könnte vielleicht die Meinung aufstellen, dass ihre Formel halbirt werden müsse, wodurch sie zu einer dreibasischen Säure werden würde. Allein dagegen sprechen zwei wesentliche Umstände, erstens die Existenz des sauren Kali- und Ammoniaksalzes, welche auf 12 Atome Kohlenstoff nur 1 Atom Kalium und Ammonium enthalten, und dann, dass in diesem Falle die Wasserstoffatomanzahl in dem Hydrate der Säure eine ungerade werden würde.

Einige Versuche, andere sechsatomige Verbindungen der Zuckersäure darzustellen, haben noch zu keinem vollkommen günstigen Resultat geführt. Der Verf. hat nur nachweisen können, dass eine mehr als 2 Atome Baryt enthaltende Verbindung der Zuckersäure existirt. Aber da sie im Wasser nur schwer, nicht unlöslich ist, so ist es ihm nicht gelungen, sie in reinem Zustande zu erhalten, besonders da sie energisch Kohlensäure anzieht. Bei Einwirkung von Jodäthyl und Aether auf das sechsatomige Bleisalz bei einer Temperatur von 100° C. bildete sich langsam und allmählich etwas Jodblei und eine kleine Menge einer in Aether auflöslichen organischen Substanz, die wahrscheinlich der sechsatomige Aether der Zuckersäure ist, aber dabei eine Zersetzung zu erleiden scheint. Wenigstens war die gewonnene Substanz braun gefärbt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{32}H_{26}O_{16}$, während der

sechsatomige Aether der Zuckersäure die Formel $C_{36}H_{34}O_{16}$ haben müsste. Zu entscheiden, ob es durch Abänderung der Darstellungsmethode gelingen wird, diese Verbindung in grösserer Menge und rein zu erhalten, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Dem Verf. ist es nun auch gelungen, eine Methode zur Reindarstellung eines zweiatomigen Bleisalzes der Zuckersäure zu finden, welches man bis dahin noch nicht mit Sicherheit darzustellen vermochte. Löst man saures zuckersaures Ammoniak, so wie neutrales essigsaures Bleioxyd jedes für sich in concentrirtem Essig, und mischt beide Lösungen kochend heiss, so entsteht ein zusammenklebender, schwer oder gar nicht durch Auswaschen zu reinigender Niederschlag. Lässt man beide Lösungen sich vor der Vermischung etwas abkühlen, so wird der Niederschlag käsig, flockig, ähnlich wie der von Chlorsilber. Er lässt sich nun gut auswaschen. Getrocknet bildet er ein weisses Pulver.

Dieses Salz kann nicht ohne theilweise Zersetzung bei 100° C. getrocknet werden. Man darf dazu die Temperatur nur kurze Zeit über 80° C. steigern. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{12}H_8Pb_2O_{16}$ ausgedrückt.

Schon früher ist erwähnt, dass es dem Verf. nicht geglückt ist, durch das Mittel, durch welches mit Kohlehydraten gepaarte Verbindungen, wie Liebig sich ausdrückt, eine Bezeichnung, die wohl mit Glukosid zu identificiren ist, in ihre näheren Bestandtheile zerlegt zu werden pflegen, aus der Zuckersäure Weinsäure oder Oxalsäure und ein Kohlehydrat abzuscheiden. Er hat vielmehr nachgewiesen, dass die dabei stattfindende Zersetzung eine ganz andere ist. Gegen die Ansicht, dass die Zuckersäure eine solche gepaarte Verbindung sei, spricht auch die Zusammensetzung des sechsatomigen Bleisalzes. Keinem Chemiker möchte es verständlich sein, wie eine Verbindung von der Formel $C_{12}H_4Pb_6O_{16}$ als das Bleisalz eines Glukosids sollte aufgefasst werden können.

Betrachtet man die Gründe näher, welche Liebig zu der erwähnten Ansicht geführt haben, so sind sie folgende:

die Zuckersäure wie die Weinsäure liefern, wenn sie zersetzt werden, häufig unter den Zersetzungsproducten Oxalsäure. Sie können aber als Oxalsäure $+ C_nH_nO_n$ betrachtet werden. Obgleich nun als Product der Zersetzungen dieser Säuren häufig Essigsäure auftritt, die auch der Formel $C_nH_nO_n$ gemäss zusammengesetzt ist, so glaubt Liebig doch, dass dieselben durchaus nicht als mit Oxalsäure oder Weinsäure gepaarte Essigsäure betrachtet werden dürfen, weil sie Silbersalze in ammoniakalischer Lösung unter Bildung eines Metallspiegels fällen, was weder die Oxalsäure noch die Essigsäure thut. Dieser Ansicht stimmt der Verf. bei, kann aber den zweiten Theil der von Liebig aufgestellten Ansicht, wonach die Weinsäure und Zuckersäure desshalb mit einem Kohlehydrat gepaarte Oxalsäure oder Weinsäure sein sollen, weil sie eben jene Reaction gegen Silbersalze zeigen und diese auch der Traubenzucker theilt, der im wasserfreien Zustande auch der Formel $C_nH_nO_n$ gemäss zusammengesetzt ist, nicht als begründet ansehen, theils der schon entwickelten Gründe wegen, theils weil eine Menge anderer Körper, z. B. die ganze Gruppe der Aldehyde die fragliche Eigenschaft mit dem Traubenzucker und jenen beiden Säuren theilen.

Der Verf. stellt dagegen die Meinung auf, dass mit besserem Rechte aldehydartige Combinationen in der Wein- und Zuckersäure angenommen werden dürfen. Gemäss der Betrachtungsweise, welche J. Wislicenus in seinem Aufsatze „Theorie der gemischten Typen“*) entwickelt hat, nimmt der Verf. für die Oxalsäure die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ an, und glaubt, dass alle chemischen Eigenschaften dieser Säure sich am leichtesten durch diese Formel deuten lassen. In der Weinsäure und Zuckersäure dagegen nimmt er gepaarte Radicale an, mit welchem Namen er solche Radicale bezeichnet, welche aus zwei oder mehreren Radicalen bestehen, die sich einfach mit einander combinirt haben und zwar so, dass ihr Wirkungs-

*) Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissenschaften. Bd. 14, p. 96.

werth sich in dem gepaarten Radicale summirt. Die Formel der Weinsäure schreibt der Verf.:

$$\left(\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ H \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\}\right) \left.\begin{matrix} \\ H \quad H \end{matrix}\right\} O_4,$$

die der Zuckersäure:

$$\left(\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ H \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ H \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\}\right) \left.\begin{matrix} \\ H \quad H \quad H \end{matrix}\right\} O_6.$$

Diese Säuren enthalten danach Radicale, die aus zwei Radicalen combinirt sind, aus dem Oxalyl und einem zweiten, welches der Verf., sich stützend auf den Zusammenhang desselben mit dem Radical der Glykolsäure *Glykolaldyl* nennt. Das darin enthaltene Molekül $\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ ist nach des Verf. Meinung der unvollkommene Aldehyd, von dem die Reduction des Silberoxydes in ammoniakalischer Lösung als Metallspiegel abhängt. Von diesem enthält die Zuckersäure auf 1 Atom Oxalyl zwei, die Weinsäure nur 1 Atom. Durch diese Formeln lassen sich am vollkommensten die Zersetzungsweisen der genannten beiden Säuren erklären. Namentlich aber macht die aufgestellte Formel der Zuckersäure die Existenz sechsatomiger Verbindungen dieser Säure verständlich. Man braucht nur anzunehmen, dass in dem Bleisalze nicht nur die drei typischen Atome Wasserstoff, sondern auch die drei anderen, welche in den unvollkommenen Molekülen enthalten sind und darin ausserhalb des Radicals stehen, durch Blei ersetzbar sind.

Ist diese Ansicht von der Constitution der Weinsäure und Zuckersäure die richtige, so muss die Weinsäure ein ähnliches Bleisalz liefern, wie die Zuckersäure. Sie muss 4 Atome Wasserstoff gegen Blei austauschen können. Der Verf. hat den Beweis geliefert, dass es sich wirklich so verhält. Nach derselben Methode, mit Hülfe welcher er das reine sechsbasische zuckersaure Bleioxyd darstellte, erhielt er bei Anwendung von Weinsäure ein vierbasisches weinsaures Bleioxyd. Die Analyse desselben führte zu der empirischen Formel $C_8H_2Pb_4O_{12}$. Das aus der ent-

wickelten theoretischen Ansicht Erschlossene hat sich also durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Ist diese Ansicht richtig, so muss ferner die Zuckersäure durch vollkommene Oxydation, wodurch zunächst der aldehydartige Theil des Radicals zerstört werden wird, in Weinsäure übergeführt werden können. Der Verf. hat auch diess durch den Versuch bestätigt. Es gelang ihm aus dem Producte der anhaltenden Einwirkung der Salpetersäure auf Zuckersäure saures weinsaures Kali zu gewinnen, dessen Eigenschaften und dessen Kaligehalt vollkommen mit denen des Weinsteins übereinstimmten.

Hiernach scheint die Ansicht von Liebig, wonach die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker von ihm beobachtete Weinsäure aus vorher gebildeter Zuckersäure gebildet sein soll, bestätigt. Allerdings ist nicht zu bezweifeln, dass, wenn bei dieser Reaction, wie Liebig nachgewiesen hat, neben Schleimsäure auch Zuckersäure entsteht, aus dieser auch etwas Weinsäure gebildet werden kann. Der Verf. weist jedoch nach, dass auch Schleimsäure durch Einwirkung von Salpetersäure in Weinsäure übergeht, und da bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker viel mehr Schleimsäure als Zuckersäure entsteht, so ist wohl zu schliessen, dass die Hauptmasse der von Liebig gefundenen Weinsäure nicht aus Zuckersäure, sondern eben aus Schleinsäure entstanden ist, um so mehr, als dieser bei Einwirkung von Salpetersäure auf Rohrzucker, wobei doch so reichlich Zuckersäure gebildet wird, dass es dem Verf. früher gelungen ist, aus 100 Th. Zucker 10,9 Th. chemisch reinen sauren zuckersauren Kalis zu gewinnen, die Bildung der Weinsäure nicht hat beobachten können.

Der Verf. erklärt schliesslich die Bildung der verschiedenen Producte, welche bei Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker entstehen, auf folgende Weise: das erste Hauptproduct dieses Processes ist die Schleimsäure, aus der durch weitere Einwirkung der Salpetersäure zunächst Weinsäure und endlich Oxalsäure entsteht. Ganz in ähnlicher Weise zersetzt sich auch der Traubenzucker, nur mit dem Unterschiede, dass das erste Zersetzungsproduct

nicht Schleimsäure, sondern die ihr isomere Zuckersäure ist. Die ferneren Oxydationsproducte sind dieselben. Tritt bei der Oxydation des Milchzuckers auch Zuckersäure auf, so beruht diess darauf, dass die Salpetersäure abgesehen von ihrer oxydirenden Wirkung auch noch als Säure wirken kann. Säuren wandeln nämlich den Milchzucker langsam in Traubenzucker um. Es ist daher wohl nicht zu bezweifeln, dass, indem die Salpetersäure einen grossen Theil Milchzucker zu Schleimsäure oxydirt, sie einen anderen kleinen in Traubenzucker umwandelt, welcher dann, ebenfalls der Einwirkung der Salpetersäure unterliegend, natürlich zunächst in Zuckersäure übergeht.

XXI.

Ueber die Verbrennlichkeit des Tabaks.

Von

Schlösing.

(Compt. rend. t. L, p. 642 u. 1027.)

Unter Verbrennlichkeit des Tabaks verstehen die Fabrikanten die bei den einzelnen Tabaksorten sehr verschiedene Eigenschaft, nach jedesmaligem Anziehen durch den Raucher noch einige Zeit in Gluth zu bleiben; der verbrennlichste Tabak ist natürlich der, welcher am längsten die Gluth hält.

Es ist bekannt, dass die Pflanzenaschen gewöhnlich enthalten: Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Kieselsäure etc. Wenn man sie mit Wasser auszieht (nachdem der Aetzkalk in kohlensauren umgewandelt worden ist), so enthält die wässrige Lösung in der Regel ausser den alkalischen Sulfaten und Chlorüren, kieselsaures, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron. Im Allgemeinen ist Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nicht in genügender Menge vor-

handen, um alles Alkali zu sättigen; findet aber der umgekehrte Fall statt, so enthält die Lösung weder Carbonate noch Silicate der Alkalien, und man wird gewöhnlich Alkalisalze finden. Diess vorausgesetzt gilt das Folgende:

1) Die löslichen Theile der Asche eines verbrennlichen Tabaks enthalten immer kohlensaures Kali (der Tabak enthält kein Natron); oder allgemeiner ein Tabak ist um so verbrennlicher je alkalischer seine Asche ist.

2) Die löslichen Theile der Asche eines schwer verbrennlichen Tabaks enthalten kein kohlensaures Kali; man findet darin gewöhnlich Kalk, woraus folgt, dass im verbrennlichen Tabak die Menge des Kali (in Aequivalenten) die der Schwefelsäure und Salzsäure überwiegt, und dass bei schwer verbrennlichem Tabak das umgekehrte der Fall ist.

3) Ein schwer verbrennlicher Tabak wird verbrennlich, wenn man ihn das Kalisalz einer organischen Säure (Aepfel-, Citronen-, Oxal-, Weinsäure etc.) in solcher Menge zusetzt, dass das Kali in der Asche die Schwefelsäure und Salzsäure überwiegt.

4) Ein verbrennlicher Tabak wird schwer verbrennlich, wenn man ihm ein Mineralsalz, Sulfat oder Chlorür von Kalk, Magnesia, Ammoniak etc. in solcher Menge zusetzt, dass die Menge des Kalis in der Asche von der Menge der Schwefel- und Salzsäure überwogen wird.

Man kann sich von dieser Thatsache leicht überzeugen. Ich setzte die Salze dem Tabak auf die Weise zu, dass ich die Tabakblätter einen Augenblick in die Lösung des Salzes tauchte, sie abschüttelte und in einem geschlossenen Gefäss während 24 Stunden sich selbst überliess. Nach dem Trocknen an freier Luft hat sich in ihrem Ansehen nichts geändert.

Es existirt ein genauer Zusammenhang zwischen der Verbrennlichkeit eines Tabaks und der Gegenwart von kohlensaurem Kali in seiner Asche, wie jeder Chemiker beim Einäschern einer alkalireichen Pflanze schon beobachtet hat. Das kohlensaure Kali kann jedoch nicht die *Ursache der* Verbrennlichkeit des Tabaks sein, weil es in

demselben nicht präexistirt und nur ein Verbrennungsproduct ist. Die Verbrennlichkeit muss abhängig sein von organischen Kalisalzen oder von Nitraten, welche beim Einäschern kohlensaures Kali geben; ich glaube diess durch nachfolgende Betrachtungen erklären zu können*):

Ich habe beobachtet, dass sich die Alkalisalze der Aepfel-, Citronen-, Oxal-, Pectin-, Weinsäure etc. beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe stark aufblähen, ohne Zweifel, weil sie schmelzen, indem sie sich zersetzen und eine sehr voluminöse Kohle hinterlassen, die wenig Zusammenhang besitzt und sehr porös ist; während die Kalksalze unter den gleichen Umständen ihr Volumen nicht verändern und eine sehr compacte, mehr zusammenhängende Kohle geben. Nun ist aber Jedem bekannt, dass eine poröse Kohle leichter im Glühen bleibt als eine dichte. Betrachtet man andererseits das Verbrennen des Tabaks, z. B. in einer Cigarre, so sieht man, dass durch die Wirkung des Feuers zwei Erscheinungen hervorgebracht werden. Es bilden sich flüchtige Substanzen (Rauch) und Kohle, welche letztere die Verbrennung hauptsächlich unterhält, indem sie in dem Maasse verglüht, in dem sie sich bildet. Enthält also eine Cigarre genug von solchen Salzen, die sich beim Glühen unter Aufblähen zersetzen, so wird sie ein poröse Kohle bilden, in der auch die anderen Substanzen des Tabaks fein zertheilt sind und wird folglich lange das Feuer halten. Enthält aber die Cigarre wenig oder kein organisches Kalisalz, sondern nur Kalisulfat und Chlorür, welche beim Verbrennen keine Rolle mitspielen, und die Aepfelsäure, Citronensäure etc. an Kalk gebunden, so werden die Substanzen des Tabaks

---

*) Man könnte glauben, dass die Nitrate die Hauptursache der Verbrennlichkeit der Blätter wären; ihre Mitwirkung ist allerdings nützlich, aber sie ist nur secundär. Aus meiner Bestimmung der Salpetersäure im Tabak (s. dies. Journ. LXII, 142) ersieht man, dass ausserordentlich verbrennliche Tabake nur sehr wenig Nitrate enthielten, während sie in anderen ganz unverbrennlichen Tabaken in viel grösserer Menge vorhanden sind. Diese Beobachtungen stimmen ganz überein mit den von Chevreul an den unverbrennlichen Papieren gemachten.

beim Verbrennen kein Aufbläben erleiden, sondern eine compacte Kohle hinterlassen, welche nicht lange im Glühen bleibt. Im letzteren Falle kohlt die Cigarre, und die entstehende Kohle zeigt noch den Bau des Blattes.

Ich will damit nicht sagen, dass in einem schwer verbrennlichen Tabak keine organischen Kalisalze vorhanden seien, dass alles Kali in Form von Sulfat und Chlorür zugegen sei, sondern sage nur, die Verbrennlichkeit sei unabhängig von dem Zusammenhang des Tabaks, von seiner Dicke, seiner Porosität, seiner Reife, seiner Zusammensetzung. Ein Tabak brennt also gut, wenn er genügend organische Salze des Kalis enthält, er verbrennt schlecht oder gar nicht, wenn er davon zu wenig enthält, und die Gegenwart von kohlensaurem Kali in der Asche ist ein Zeichen guter Verbrennlichkeit des Tabaks, wie seine Abwesenheit ein Zeichen von Unverbrennlichkeit.

Ich werde im Folgenden zu zeigen versuchen, auf welche Weise diese Beobachtungen mit Nutzen beim Tabaksbau, sowie bei der Fabrikation des Rauchtabaks angewendet werden können.

Es ist klar, dass ein verbrennlicher Tabak nur durch einen Boden hervorgebracht werden kann, welcher die geeignete Menge Alkali enthält, nun entsteht die Frage, ob ein an Kali armer Boden, welcher nur unverbrennlichen Tabak erzeugt, eine verbrennliche Ernte geben würde, wenn er mit kalihaltigem Material gedüngt wird.

Hierbei wird zugleich die Frage entstehen, ob die Natur des in den Boden gebrachten Kalisalzes gleichgiltig ist, oder ob die verschiedenen Salze verschieden wirken.

Ich habe meine Culturversuche auf einem bei Boulogne, nahe bei Paris gelegenen Boden angestellt, der sehr arm an Kali ist, wovon ich mich durch anhaltendes Auswaschen mit reinem Wasser überzeugt habe*); ich fand 18 Milligrm. Kali im Kilo, eine Menge, die zu gering ist zum Tabaksbau. Berechnet man die Tiefe der Ackerkrume

*) Man sieht, dass dem Verf. Liebig's Untersuchungen über das Verhalten der Ackererde gegen Kalisalze u. s. w. (dies. Journ. LXXIII, 351) unbekannt geblieben sind. D. Red.

zu 30 Centim. und die für eine Pflanze nöthige Oberfläche ⅓ Quadratmeter, sowie das Gewicht eines Liter Erde auf 1,6 Kilo, so ergiebt sich, dass eine Pflanze, welche reif und trocken ungefähr 150 Grm. wiegt, in 158 Kilo Erde wachsen müsste, welche 2,8 Grm. Kali enthalten; es folgt daraus, dass der Tabak nur 1,9 p.C. Alkali enthalten würde, wenn man annimmt, dass eine vollkommene Assimilation aus dem Boden stattfindet, nun muss aber ein verbrennlicher Tabak 2,5—4 p.C. Alkali enthalten. Der Boden, auf den ich pflanzte, enthielt viel zu wenig Chlor und Schwefelsäure.

Durch Abschlämmen erhielt ich aus demselben:

Groben Sand	6,00	p.C. der trocknen Erde.	
Feinen Sand	42,61	Kieselsand	34,0
		Kalksand	8,6
Erde	51,67	Thon	24,6
		Sehr feinen Sand	10,6
		Kalksteine	16,4
	100,28		

Es war ein ziemlich zäher Thon-Kalk-Boden.

Nachdem ich ihn bis auf 30 Centim. Tiefe umgegraben hatte, theilte ich ihn in 12 Quadrate à 3 Meter Oberfläche ab, und umgab jedes derselben mit 30 Centim. tief eingesenkten Brettern.

Bei der Düngung konnte ich nicht gewöhnlichen Dünger anwenden, weil durch diesen Kali in Quadrate gekommen wäre wo ich es nicht wollte, und bei dem ich ausserdem die Art der alkalischen Salze nicht hätte unterscheiden können. Ich habe daher mir einen Dünger nach meinen Ansichten gemischt aus: *Muskelfleisch* in Pulverform (Stickstoff- und Phosphorsäure, und nicht zu beachtende Mengen Kali enthaltend); *Dammerde*, die lange in Fässern gewaschen und von Alkalisalzen befreit war, und welche als Quelle für Kohlensäure die analogen Substanzen des Düngers ersetzen musste; *Kalisalze*, Chlorür, Sulfat, Nitrat, Carbonat, Silicat; *Kalk-* und *Magnesiasalze.* Die Vertheilung dieses Düngers ist in umstehender Tabelle angegeben.

Jedes Quadrat erhielt 9 Pflanzen (gäbe 30000 auf 1 Hectar). Es wurde alle bei dieser Cultur übliche Sorg-

Nr.	Dünger auf 1 Hectar. Fleisch.	Trockne Dammerde.	Salze. Natur.	Menge.	Wirklicher Kaligeh.	100 geerntete Blätter mit 10 p.C. Wasser enthielten: KO.	CaO.	MgO.	SO_3.	Cl.	Nicotin.	Grad der Verbrennlichkeit der Cigarren.	
	Kilo.	Kilo.		Kilo.	Kilo.								
1.	—	—	—	—	—	1,04	7,73	0,99	0,99	0,70	8,27	Die Cigarren kohlten und hielten das Feuer nicht.	Fast unverbrennlich.
2.	3300	11,500	—	—	—	0,98	7,48	0,81	0,93	0,55	8,95	do.	do.
3.	„	„	KO,SO_3	666	360	2,66	6,58	0,78	0,97	0,43	8,05	Die Cigarren kohlten nicht und hielten das Feuer länger als 3 Minuten.	Sehr verbrennlich.
4.	„	„	KCl	570	360	1,74	7,17	0,73	0,87	1,64	7,96	Die Cigarren kohlten und hielten das Feuer höchstens 1 Minute.	Wenig verbrennlich.
5.	„	„	KO, NO_5	773	360	2,13	6,26	0,64	0,79	0,38	7,65	Die Cigarren kohlten nicht und blieben noch 3 Min. in vollem Brennen.	Sehr verbrennlich.
6.	„	„	KO, CO_2	265	180	1,65	7,34	„	0,96	0,44	8,78	Die Cigarren kohlten ein wenig, hielten das Feuer aber 3 Minuten.	Verbrennlich.
7.	„	„	KO, CO_2	530	360	2,24	6,24	0,65	0,84	0,42	8,43	do.	do.
8.	„	„	KO, CO_2	1060	720	2,50	6,61	„	1,05	0,54	8,27	Die Cigarren kohlten nicht und sind in vollem Brennen nach 3 Minuten.	Sehr verbrennlich.
9.	„	„	CaCl	432	„	1,16	8,47	0,97	0,85	1,77	8,27	Breite kohlige Zone.	Absolut unverbrennlich.
10.	„	„	MgCl	213	„	0,82	8,29	1,09	0,77	1,69	8,00	do.	do.
11.	„	„	KO,SiO_3	500	110	1,39	7,74	0,92	0,98	„	7,98	Das Deckblatt kohlte ein wenig u. hielt das Feuer nur 1½ Min.	Mässig verbrennlich.
12.	„	„	KO,SiO_3	1000	220	1,99	7,44	0,78	1,06	0,50	8,17	Das Deckblatt hielt das Feuer länger als 2 Min.	Ziemlich verbrennlich.

falt auf die Pflanzung verwendet; von den 12 Ernten wurde, nach dem Trocknen, jede in 2 Theile getheilt, und der eine zur Analyse, der andere Theil zur Fabrikation von Cigarren benutzt. Die vorstehende Tabelle enthält die Zahlenangaben über den Dünger, die wichtigsten Resultate der Analyse und die Bestimmung des Verbrennlichkeitsgrades der Cigarren.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich also vor allem: *Die Boden, welche kein Kali erhielten* (1, 2, 9, 10) *lieferten unverbrennliche Tabake; diejenigen, welche Kali erhielten* (3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12) *gaben in verschiedenen Graden unverbrennlichen Tabak.*

Ferner:

Die Tabake, welche in mit Chlorüren versehenem Boden gewachsen sind, enthielten ungefähr dreimal mehr Chlor als die anderen; das Chlor wird also leicht vom Tabak assimilirt. Man wird sich erinnern, dass die Mineralsäuren, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, der Verbrennlichkeit des Tabaks schaden, indem sie das Alkali den organischen Säuren entziehen, und es folgt also daraus, dass grosse Mengen Chlor im Boden schaden werden, sowie dass man die Anwendung eines an Chlorüren zu reichen Düngers vermeiden muss. Die Bestimmung der Verbrennlichkeit von No. 4, 9 und 10 führt zu demselben Schluss.

Der Tabak No. 3 führt zu einer ganz verschiedenen Beobachtung hinsichtlich der Schwefelsäure: er ist von allen 12 Sorten am reichsten an Alkali und enthält nicht mehr Schwefelsäure als die übrigen, obwohl seinem Boden schwefelsaures Kali zugesetzt wurde, es ist also die Base des Sulfats aufgenommen, die Säure aber eliminirt worden, ganz ähnlich wie Boussingault es für den schwefelsauren Kalk bei seinen Versuchen über Gypsdüngung beobachtet hat. Es zeigt sich aber ferner bei Vergleichung der Quantitäten Kali in No. 3, 4, 5, 7, welche in Boden gewachsen waren, dem ich gleiche Mengen von Kali zugesetzt hatte, das aber an verschiedene Säuren gebunden war, hinsichtlich der Wirkung das Sulfat am günstigsten, dann das Carbonat, das Nitrat und zuletzt das

Chlorür. Es bedarf aber diese Beobachtung noch weiterer Bestätigung.

Die Mengen des Kalks und der Magnesia scheinen sich zu vergrössern oder zu verringern im umgekehrten Verhältniss wie die des Alkalis.

Das Nicotin hat in meinen 12 Tabaksproben einen wahrhaft ausserordentlich hohen Procentwerth erreicht, auch meine Cigarren waren ausserordentlich stark; ich kenne die Ursache dieser ausnahmsweise grossen Production des Alkaloids noch nicht. In meinen diesjährigen Culturversuchen suche ich hauptsächlich praktische Mittel, um die Mengen des Nicotins in denselben Tabakssorten beliebig erhöhen oder erniedrigen zu können; denn der Rauchtabak muss nicht nur gut brennen, sondern neben anderen Eigenschaften auch eine mittlere Stärke haben, d. h. 2—4 p.C. Nicotin enthalten.

XXII.

Versuch einer allgemeinen Maassanalyse für sämmtliche Farbstoffe, Gerbstoffe etc.

Von

J. Löwenthal.

Vorliegende Arbeit wurde ursprünglich nur in der Absicht unternommen, um mir in meiner Stellung als Colorist einer grösseren Färberei und Druckerei als Mittel zu dienen, die verschiedenen Farbstoffe nach ihrem relativen Gehalte respective Werthe zu bestimmen, und glaube ich, manchem meiner Collegen so wie den Farbwaarenhändlern keinen ganz unwichtigen Dienst zu erzeigen, indem ich meine Methode zur Oeffentlichkeit bringe. Es ist schon lange bekannt, dass die meisten, wenn nicht alle organischen Farbstoffe durch Chamäleon, Chlorkalk, Chlor etc. oxydirt und in farblose Verbindungen übergeführt

werden. Diese Eigenschaft der Farbstoffe ist schon mehrfach benutzt worden, um dieselben durch die verschiedenen Mengen oxydirender Substanzen, die erforderlich waren, vollkommene Entfärbung hervorzubringen, ihrem relativen Werthe nach zu bestimmen. Es wird jedoch jeder, der sich nur einigermaassen mit ähnlichen Analysen beschäftigt hat, das Gefühl des Unbefriedigtseins mit mir theilen, welches dieselben im Gefolge haben; die grosse Unsicherheit, das Ende der Reaction zu bestimmen und in Folge dessen die beständig wechselnden Resultate sind Ursache, dass sich heutigen Tages wohl kein Fabrikant und Techniker mehr dieser Methoden bedient.

In der Lage, sehr viele Farbstoffbestimmungen rasch ausführen zu müssen, kam ich auf oben erwähnte Titrirmethode zurück, und stellte mir die Aufgabe: dieselbe brauchbar zu machen durch Auffindung eines Mittels oder Indicators, mit dessen Hülfe das Ende der Reaction leicht und genau erkannt werden kann; andererseits zu ermitteln, ob mit Anwendung dieses Indicators die Operation so zu leiten ist, dass immer nur ein und dieselbe Oxydation eintritt, wodurch natürlich ganz allein die Brauchbarkeit der Methode bedingt wird. Dieses Mittel fand ich in der Anwendung des *reinen* schwefelsauren Indigos, sei es für sich oder in seiner Verbindung mit Basen (Indigcarmin). Eine schwefelsaure Indiglösung von bekanntem Gehalt wird mit einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Farbstofflösung gemischt und diese gemeinschaftliche Lösung nach dem Ansäuern durch Chamäleon oder Chlorkalk bis zum Verschwinden der blauen Farbe titrirt, worauf sich, nach Abzug des zur Zerstörung des Indigoblaus verbrauchten Oxydationsmittels, der genaue Titer des Farbstoffs, Gerbstoffs etc. ergiebt. Die Wirkung des Indigoblaus ist bei dieser Methode durchaus nicht mit derjenigen zu verwechseln, welche Gay-Lussac bei seiner Chlorbestimmung in Anspruch nimmt, bei letzterer wirkt das Indigoblau nur rein als Indicator, indem Gay-Lussac annimmt, dass die arsenige Säure zuerst oxydirt werde und nach diesem erst das Indigoblau; während bei meiner Methode Indigo und Farbstoff Hand in Hand gehen und

gleichzeitig zerstört werden, indem bei dem richtigen Verhältniss von Indigo zu der zu untersuchenden Substanz die geringste Spur der letzteren mit der letzten Spur des ersteren verschwindet. Je nach der Trägheit, mit welcher sich der eine Körper rascher oder langsamer oxydirt, wird der Zusatz von mehr oder weniger Indigoblau erfordert, um denselben richtig zu bestimmen. Man kann nicht leicht zu viel Indigoblau zusetzen, zu wenig davon bedingt immer eine unsichere, wenn nicht unrichtige Bestimmung; und um sicher zu sein, immer richtige und genau übereinstimmende Resultate zu erhalten, richte man sich so ein, dass der Indigo und die zu untersuchende Substanz sich in dem Mengenverhältniss in der zu titrirenden Lösung befinden, dass der Indigo ungefähr die doppelte Menge des Sauerstoffs zu seiner Oxydation in Anspruch nimmt, als die zu untersuchende Substanz dazu bedarf. Ein vorläufiger Titerversuch wird jede hierauf bezügliche Unsicherheit in kürzester Zeit heben.

Ich bediene mich zu meinen Analysen einer Auflösung des feinsten Indigocarmins von Lyon mit bestem Erfolge, überhaupt wird jeder reine Indigocarmin den Zweck erfüllen. Reiner Indigocarmin in ziemlich beträchtlicher Menge in Wasser gelöst und dann durch Chlorkalk bis zum Verschwinden der blauen Farbe oxydirt, darf nur eine rein gelb gefärbte Lösung zurücklassen, welche durchaus nicht ins Rothe oder Braune ziehen darf, im letzteren Falle müsste der Indigocarmin zum Gebrauche für diese Analysen verworfen werden.

Ehe ich mich des Indigocarmins mit Sicherheit zu dieser neuen Bestimmung bedienen konnte, musste zuerst festgestellt werden, ob derselbe dieselben Mängel zeigt, wie diejenigen, welche Mohr in seiner Titrirmethode p. 189 von der schwefelsauren Indigolösung angiebt; dieselben sind nach Mohr:

„1) Wird mehr Entfärbungsflüssigkeit gebraucht, wenn beim Hinzutröpfeln derselben zur Indigolösung nicht sogleich umgerührt wird, ebenso, wenn das Mischen unvollständig geschieht.

2) Wird je nach der Verdünnung mehr oder weniger

des Oxydationsmittels verbraucht, bei starker Verdünnung weniger als bei schwächerer Verdünnung.

3) Sagt Mohr p. 195, dass alle Chlorbestimmungen, bei welchen der Indigo eine Rolle spielt, die Eigenthümlichkeit des Nachbleichens besässen, indem schwach grün gefärbte Flüssigkeiten sich nach einiger Zeit von selbst vollkommen entfärbten."

Nach meinen Versuchen ist eine schwefelsaure Indiglösung *nur* mit dem ersten der erwähnten Uebelstände behaftet; da aber jeder, der sich mit Maassanalysen beschäftigt, sich eine gewisse Uebung zu eigen machen muss, und sich ebenso auf die von ihm selbst sowohl als von anderen gemachten Erfahrungen stützen muss, so fällt bei einiger Aufmerksamkeit der erwähnte Uebelstand von selbst weg.

Was die ad 2 erwähnte Fehlerquelle betrifft, so wird der hier folgende Versuch entscheidend beweisen, dass wenn einmal ein gewisser Grad der Verdünnung erreicht worden ist, eine noch viel grössere Verdünnung von keinem Einfluss mehr auf das Resultat ist, dass aber eine *gewisse* Verdünnung des Indigos nöthig ist, um genaue und übereinstimmende Bestimmungen zu erhalten. Bei meiner Untersuchung über die Umwandlung des inactiven Sauerstoffs in activen (s. dies. Journ. LXXIX, 473), habe ich ebenfalls Versuche mit schwefelsaurem Indigo angestellt, um zu ermitteln, ob sich derselbe zu einer Chamäleonlösung ähnlich wie Eisen- oder Zinnoxydul verhielte. Folgende Zahlen drücken die erhaltenen Resultate aus:

Indigolösung *).	Wasser.	Chamäleon.
5 C.C.	10 C.C.	5,1 C.C.
5 "	10 "	5,0 "
5 "	10 "	5,0 "
5 "	125 "	4,4 "
5 "	125 "	4,4 "
5 "	500 "	4,4 "
10 "	1000 "	8,8 "
15 "	1500 "	13,2 "
5 "	1500 "	4,4 "

*) Indigocarmin, fabrikmässig dargestellt, aufgelöst und filtrirt. Es wird sehr schwierig sein, im Kleinen Indigo so vollständig auf-

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Mischung von Wasser und Indigolösung vorher angesäuert wurde; — es ergiebt sich aus obigem Versuche, dass schon bei einem Verhältniss von 1 Theil der damals gebrauchten Indigolösung zu 25 Theilen Wasser die erhaltenen Zahlen constant blieben, selbst bei noch so grosser Verdünnung.

Was das ad 3 von Mohr erwähnte Nachbleichen der Indigolösung anbetrifft, so habe ich auch darüber Versuche angestellt. 50 C.C. Indiglösung, 10 C.C. Salzsäure und 1000 C.C. Wasser verlangten übereinstimmend 24,5 C.C. Chlorkalklösung; derselbe Versuch genau wiederholt und statt 24,5 nur 23,5 C.C. Chlorkalklösung zugegeben, blieb die hellgrüne Flüssigkeit Tage lang unverändert und erforderte nach dieser Zeit noch den ganzen fehlenden Cubikcentimeter derselben Chlorkalklösung zur vollkommenen Entfärbung. Obwohl dieser Versuch die Mohr'sche Angabe wohl entscheidend wiederlegt, so ist es dennoch rathsam, gegen das Ende der Operation die Chlorkalklösung nur sehr langsam zuzugeben, ja selbst kurze Zeit, 2—4 Minuten, zu warten, weil dann gleichsam die freigewordene unterchlorige Säure oder Chlor den Farbstoff aufsuchen muss.

Das zweite Hauptmoment bei dieser neuen Werthbestimmung der Farbstoffe war die Ermittelung und Feststellung, dass nur immer eine bestimmte und begrenzte Oxydation der Farbstoffe stattfindet, mit anderen Worten, dass für ein und denselben Farbstoff nur immer ein und dieselbe Oxydation eintritt, und dass kein Sauerstoff ab-

---

zulösen, wie dieses bei der Indigoprüfung erforderlich ist, ohne dabei beträchtliche Quantitäten schwefliger Säure zu erhalten. Dadurch erklärte es sich dann, warum Mohr bei der Vermehrung des Wassers einen Minderverbrauch an Chamäleon erhielt, wie ich dieses anderwärts gezeigt habe. Ich habe direct zu obigem schwefelsauren Indigo schweflige Säure hinzugefügt, und habe dann wie Mohr beim Vermehren des Wassers einen Minderverbrauch an Chamäleon gefunden, jedoch *nur* der hinzugesetzten schwefligen Säure entsprechend. Die schweflige Säure kann der Indigolösung die Eigenschaft, den Sauerstoff activ zu machen, nicht mittheilen.

orbirt wird, um die schon einmal entstandenen farblosen Oxydationsstufen höher zu oxydiren und ferner ebenso, dass die Oxydation des Farbstoffes auch vollständig erfolgt, wenn die Lösung desselben mit einer bestimmten Quantität der Indigolösung vermischt worden und letzterer durch Chlorkalk oder Chamäleon bis zum Verschwinden der letzten Spur von Blau respective Grün versetzt wird.

Dass die eben erwähnte Voraussetzung sich auch wirklich bestätigt, wird aus folgenden Analysen am deutlichsten hervorgehen:

1. 1000 C.C. Wasser, 25 C.C. Indiglösung, 10 C.C. Salzsäure brauchten 13,0 C.C. Chlorkalk.
2. 1000 C.C. Wasser, 50 C.C. Indiglösung, 10 C.C. Salzsäure brauchten 26,0 C.C. Chlorkalk.
3. 1000 C.C. Wasser, 25 C.C. Indiglösung, 10 C.C. Salzsäure, 100 C.C. Cochenilllösung brauchten 22,5 C.C. Chlorkalk.
4. 1000 C.C. Wasser, 50 C.C. Indiglösung, 10 C.C. Salzsäure, 100 C.C. Cochenilllösung brauchten 35,5 C.C. Chlorkalk.
5. { 1000 C.C. Wasser, 10 C.C. Salzsäure, 100 C.C. Cochenilllösung brauchten 9,5 C.C. Chlorkalk.
   25 C.C. Indigolösung brauchten 13,0 C.C. Chlorkalk.

Aus diesen Resultaten geht zweierlei hervor: einmal, dass die Oxydation der Cochenille, gemischt mit 25 C.C. der Indigolösung, eine vollständige war, denn im entgegengesetzten Falle musste die Oxydation der Cochenille, mit 50 C.C. der Indigolösung gemischt, weiter gehen; die Versuche zeigen jedoch, dass in beiden Fällen für die Oxydation der Cochenille nur 9,5 C.C. Chlorkalk verbraucht wurden. — Beim Versuche 5 wurde Wasser, Salzsäure und Cochenille gemischt, dann unter beständigem Umrühren langsam 9,5 C.C. Chlorkalk zugegeben, hierauf erst die 25 C.C. Indigolösung, beim Titriren wurden dann wieder wie bei No. 1, wo nur Wasser angewandt worden war, 13,0 C.C. Chlorkalklösung verbraucht. Zum Andern ergiebt sich daraus, dass die Oxydation eine bestimmte Grenze hat, genau angezeigt durch das Verschwinden der blauen Farbe, denn mit viel oder wenig Indigo vermischt werden doch nur immer genau 9,5 C.C. Chlorkalk zur Oxydation der Cochenille verwandt.

Was die Richtigkeit der Methode anbelangt, d. h. dass die verschiedenen erhaltenen Titer auch den relativen Werth der gegen einander versuchten Farbstoffe repräsentiren, so bürgen dafür die vollständigsten Analysen und sorgfältigsten Vergleiche, von mir sowohl angestellt, als von anderen intelligenten Fabrikanten, denen ich diese Methode mittheilte. Mit anderen Worten ist diese Methode eine *wirkliche Maassanalyse für die meisten Farbstoffe.*

Ich habe Gelegenheit gehabt, die Methode in grossem Maassstabe auf Sumach, Cochenille und Kreuzbeeren zu prüfen und dieselbe stets zuverlässig, ich möchte sagen vorzüglich gefunden.

Meine Mittheilung dieses Titrirverfahrens an Herrn Adolph Schlieper hat zur Folge gehabt, dass dieser Chemiker und Fabrikbesitzer dieselbe jetzt ausschliesslich zur Werthbestimmung des Sumachs anwendet, Bestimmungen, die von demselben fast täglich auszuführen sind. Herr Schlieper hat mir versichert, dass er meiner Methode vor allen bis jetzt bekannten Prüfungsmethoden der gerbstoffhaltigen Körper den Vorzug gebe, besonders was Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung betreffe. Derselbe nimmt dabei eine Auflösung von reiner Gerbsäure (Tannin) von bestimmtem und bekanntem Gehalt als Normalflüssigkeit an, und vergleicht mit derselben die verschiedenen Sumachproben, auf diese Weise in den Stand gesetzt, den vorhandenen Gerbstoff selbst Procentweise zu ermitteln.

Das Ausziehen der Farbstoffe führe ich folgendermaassen aus:

Von Sumach nehme ich gewöhnlich 5 Grm., welche ich $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunde mit circa $\frac{3}{4}$ Liter Wasser auskoche, worauf alles zusammen in eine Literflasche gespült und genau auf ein Liter gebracht wird. Die abgesetzte klare Flüssigkeit wird dann zu den Versuchen herauspipettirt. Von Cochenille nehme ich 2 Grm., und zwar im ungemahlenen Zustande, ich koche dieselbe 3 Mal aus, 2 Mal eine Stunde mit $\frac{3}{4}$ Liter Wasser jedesmal und das letzte Mal mit $\frac{1}{2}$ Liter nur $\frac{1}{2}$ Stunde. Das Kochen geschieht in einer grossen Kochflasche, und es wird aus dem Grunde

ganze Cochenille der gemahlenen vorgezogen, weil letztere die Eigenthümlichkeit hat, sich fest an die Wandungen des Kolbens anzulegen und anzutrocknen, wodurch dann leicht Verlust und Ungenauigkeit erfolgt, indem man nie sicher ist, die ganze Cochenille ausgezogen zu haben. Sämmtliche Auszüge der Cochenille werden nach dem Erkalten ohne abzudampfen auf ein bestimmtes Maass gebracht, in der Regel auf 1500 C.C. — Das Ausziehen der Kreuzbeeren und anderer Farbstoffe, geschieht auf ähnliche Weise wie bei der Cochenille und dem Sumach.

Das Titriren ist sehr einfach und leicht aus den weiter oben angegebenen Bestimmungen zu ersehen. Zuerst wird die Indigocarminlösung genau bestimmt. Man mischt sodann 50—100 C.C. der Indigolösung mit ½—1 Liter Wasser, setzt die genau abgemessene Farbstofflösung, 10 C.C. Salzsäure oder Schwefelsäure, hinzu und titrirt mit Chlorkalk oder Chamäleonlösung aus; es ist nur dabei zu beobachten, dass Indigo und Farbstofflösung in den Mengenverhältnissen angewandt werden, dass die Indigolösung circa das Doppelte an Entfärbungsflüssigkeit erfordert, als die zu prüfende Farbstoffflüssigkeit. Das Titriren selbst muss sehr langsam und unter beständigem Umrühren mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführt werden. Die Chlorkalk- und Chamäleonlösungen müssen desshalb schon sehr verdünnt sein, um bei zwei Farbstoffproben, die sich an Qualität sehr nahe stehen, noch hinreichende Unterschiede zu finden, wenigstens ganze Cubikcentimeter, denn man darf nicht beliebig grosse Quantitäten der Farbstoff- und Indiglösung nehmen, weil sonst die Flüssigkeit zu concentrirt und dunkel gefärbt sein würde, wodurch es schwierig werden würde, das Ende der Reaction genau zu erkennen. Ich bediene mich zu meinen Versuchen eines Becherglases, welches 1 Liter hält, und setze dasselbe in einen tiefen, recht weissen Porcellanteller; wenn man nun von oben herunter durch die Flüssigkeit sieht, kann man sehr scharf den Punkt festhalten, wo die letzte Spur von grünlichem Schimmer einer reinen hellgelben Farbe Platz macht. Bedient man sich zum Titriren des Chlorkalks, so ist es selbstredend, dass man sich nur einer

frischbereiteten, klaren und im Dunkeln aufbewahrten Flüssigkeit bedienen darf.

Da Fälle vorkommen können, bei welchen es wünschenswerth ist, eine höhere Temperatur als die gewöhnliche anzuwenden, so habe ich auch in dieser Hinsicht den Chlorkalk und das Chamäleon einer Prüfung unterworfen.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur.	Indiglösung.	Wasser.	Salzsäure.	Chlorkalk.
16° R.	50 C.C.	1000 C.C.	5 C.C.	26,2 C.C.
"	"	"	"	" "
36° R.	"	"	"	26,4 "
52° R.	"	"	"	28,4 "
				Chamäleon.
16° R.	"	"	"	31,2 "
36° R.	"	"	"	32,6 "

Um diese Methode allgemein anwendbar zu machen, müssten für die verschiedenen in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Farbstoffe die geeigneten Lösungsmittel noch gesucht werden, und zwar solche, welche sie befähigten, sich ohne Fällung mit der angesäuerten Indigolösung zu mischen, und zwar könnten dieses nur solche Lösungsmittel sein, welche an und für sich indifferent gegen Chlorkalk und Chamäl)nlösung sind. Am meisten Schwierigkeiten bieten hier unstreitig der Krapp und die Garancine, und in der That haben Versuche, Garancine mit kochender Alaunlösung auszuziehen, um auf diese Weise den gelösten Farbstoff der Titriranalyse zu unterwerfen, nicht zu befriedigenden Resultaten geführt.

Schliesslich entsteht nun noch die Frage, ob Chamäleon und Chlorkalk gleich dienlich für vorliegenden Zweck sind. In einer Beziehung gebe ich dem Chlorkalk entschieden den Vorzug, denn werden zwei gleiche Quantitäten Indiglösung unter ganz gleichen Verhältnissen, die eine mit Chlorkalk, die andere mit Chamäleon entfärbt, gleichviel, ob das Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure geschieht, so erhält man immer mit Chlorkalk eine hellgelbe Flüssigkeit, während die Farbe bei Anwendung des Chamäleons immer ins Rothe zieht, wodurch es immerhin etwas schwieriger wird, das Ende der Reaction zu be-

ıachten. Aus angeführtem Grunde würde dann wohl ıch der Chlorkalk bei der Indigoprüfung den Vorzug vor em Chamäleon erhalten.

Ich zweifle nicht im Mindesten, dass meine Titrirmeıode zur Bestimmung der Farbholzextracte von grossem Ferthe sein wird; denn bekanntlich entscheidet bei denelben der Aräometergrad nicht über ihren Gehalt, indem erselbe häufig durch Zusatz von Sirup und derartigen örpern künstlich gesteigert wird.

Angestellte Versuche haben mir aber gezeigt, dass lonig und Zucker in der Quantität, in der er bei derartien Analysen überhaupt vorkommen kann, das heisst 2—3 'heile Zucker auf 1 Theil Farbholzextract, den Titer des ndigocarmins nicht verändern.

XXIII.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Geh.-Hofrathes Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

1. Neue Methode zur Bestimmung der Gerbsäure.

Von

Karl Hammer.

Dem schon so lange Zeit, insbesondere von den Gearbtreibenden, gehegten Wunsche, eine rasch ausführre und dabei genaue Methode der Gerbestoffbestimmıng zu besitzen; wurde von den bis jetzt bekannt geırdenen Bestimmungsweisen noch immer nicht entsproen. Denselben gingen meistens beide Erfordernisse ab, d ihre Anwendung in der Praxis wurde dadurch verıdert.

Oefter vorzunehmende Gerbstoffbestimmungen gaben daher Veranlassung, dass ich mich, unter der gütigen Leitung des Herrn Prof. R. Fresenius, mit der Aufsuchung einer brauchbareren Methode beschäftigte. Nach manchen erfolglosen Versuchen gelang es mir, wie ich glaube, die Aufgabe in ganz befriedigender Weise zu lösen.

Wie bekannt, wurde schon früher und wird wohl auch jetzt noch aus dem spec. Gew. einer Gerbstofflösung auf den Gehalt derselben an Gerbsäure unmittelbar geschlossen. Ist die Lösung rein, so ist dieses Verfahren zulässig, bei einer unreinen jedoch, wie sie ja immer in der Praxis vorkommen, erhält man begreiflicherweise falsche Resultate.

Bestimmt man dagegen zuerst das spec. Gew. einer auch andere gelöste Substanzen enthaltenden Gerbsäurelösung, entfernt dann den Gerbstoff allein und zwar so, dass hierbei die Flüssigkeit weder verdünnt, noch sonst irgend verändert wird, und bestimmt schliesslich, das spec. Gew. wieder, so muss die Abnahme des spec. Gew. proportional sein dem vorhandenen Gehalte an Gerbsäure. Es bedarf alsdann nur einer genauen Tabelle, welche die Beziehungen zwichen dem Gehalte und dem spec. Gew. der Gerbstofflösungen von verschiedener Concentration erkennen lässt, um aus der gefundenen Differenz den Gerbstoffgehalt der Lösung sogleich zu ermitteln.

Da gegen die Richtigkeit dieses Principes Nichts eingewendet werden kann, so lag meine Aufgabe klar vor Augen. Ich musste zunächst die Dichtigkeit der reinen Gerbstofflösungen von verschiedenem Gehalte bestimmen, sodann ein Verfahren ermitteln, den Gerbstoff auf eine obigen Anforderungen entsprechende Weise aus seinen Lösungen zu entfernen, endlich der Methode eine praktische Gestaltung geben und ihre Richtigkeit erweisen.

I. Feststellung der Beziehungen zwischen Gehalt und spec. Gew. bei wässrigen Lösungen von reiner Gerbsäure.

Die zu meinen Versuchen nöthigen, ziemlich beträchtlichen Mengen reiner Gerbsäure konnten nur schwierig durch Auflösen des käuflichen Präparates in Aether, Ausfällen mit Wasser und Verdampfen der untersten der drei erhaltenen Schichten im Vacuum dargestellt werden. Ich schlug daher zu deren Erlangung den folgenden Weg ein. Gepulverte Galläpfel wurden in einem Deplacirungsapparate mit *reinem* Aether übergossen und damit bei vollständigem Verschlusse einige Stunden kalt digerirt. Nach dieser Zeit liess man den Aether abtropfen, wusch so lange mit reinem Aether aus, bis derselbe nur noch schwach gelb gefärbt erschien, liess vollständig abtropfen und brachte dann die ätherdurchfeuchtete Masse in einem leinenen Tuche unter die Presse. Bei gelindem Drucke floss noch Aether ab, welcher gesondert aufgefangen wurde, bei stärkerem Drucke aber ein dickliches Fluidum (in Aether aufgequollener Gerbstoff), welches, im Vacuum abgedampft, den Gerbstoff als blasige, weisse Masse zurückliess. Derselbe löste sich klar in Wasser, thierische Haut fällte ihn ganz vollständig aus der Lösung. Um denselben ganz frei von Aether zu erhalten, wurde vor dem Eindampfen das dickliche Fluidum mit etwas Wasser erwärmt. Die Reinheit der Substanz wurde schliesslich durch die Elementaranalyse bestätigt. — Eine geringe Menge des in die Aetherlösung übergegangenen Gerbstoffes liess sich durch Ausfällen mit Wasser, und der Aether schliesslich durch Abdestilliren wiedergewinnen.

Nachdem ich mich so in den Besitz reiner Gerbsäure gesetzt hatte, trocknete ich solche bei 120° C., wog die erforderlichen Mengen in einem verschlossenen Röhrchen ab, löste sie in den entsprechenden Quantitäten destillirten Wassers und stellte mir so ein bis zehn Gewichtsprocente Gerbsäure enthaltende Lösungen dar. Die Bestimmungen des spec. Gew. derselben wurden mit einem Pyknometer wiederholt vorgenommen. Die dabei stets

eingehaltene Temperatur war 15° C. — Auf die
erhielt ich die nachfolgende Tabelle:

Procente an reiner Gerbsäure.	Specifische Gewichte bei 15° C.
1	1,0040
2	1,0080
3	1,0120
4	1,0160
5	1,0201
6	1,0242
7	1,0283
8	1,0325
9	1,0367
10	1,0409

Mit Hülfe derselben kann man jede *reine* G
lösung durch blosse Ermittelung ihres specifis
wichtes sofort auf ihren Gehalt prüfen. Um diese
gen bequemer und rascher ausführbar zu mach
ich von Herrn Mechanikus Niemann in Alfeld
meter verfertigen, welches die specifischen Gewi
0 bis 1,0409 umfasst. Die Skala desselben giebt
spec. Gew. die denselben entsprechenden Gerbstof
unmittelbar an. Die zwischen den Procentmasser
lichen Zwischenräume sind in je 10 Theile getheilt
man die Zehntelprocente direct ablesen kann.
praktischen Gebrauch genügt übrigens schon ein
Gerbstoff angebendes, aber auch in Zehntel ein
Aräometer. Bei der Anwendung hat man darauf z
dass sich keine Luftbläschen an die Spindel anse
wie darauf, dass die Temperatur von 15° C. ein
wird. Sollte man letztere Bedingung nicht gut
können, so bemerke ich, das man von je 5° Ten
Erhöhung oder Erniedrigung die abgelesene Pr
um ein Zehntel-Procent erhöhen oder erniedrigen

II. Entfernung der Gerbsäure aus ihrer wässrigen

Zur Entfernung der Gerbsäure aus ihrer w
Lösung bediene ich mich der thierischen Haut.
zum Gerben vorbereitetes Stück (Blösse) wird s

mit Wasser ausgewaschen, bis es davon nichts mehr abgiebt, alsdann, auf einem Brette ausgespannt, in gelinder Wärme getrocknet; die trockne Haut verwandelt man mit einer rauhen Feile in ein grobes Pulver, welches sich in verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren lässt. Nach meinen Versuchen gebraucht man zur vollständigen Entfernung des Gerbstoffs aus seiner wässrigen Lösung für je 1 Gewichtstheil desselben 4 Gewichtstheile Haut. — Kennt man den Gerbstoffgehalt einer Lösung noch nicht, so betrachtet man das spec. Gew. derselben als von reinem Gerbstoff bedingt, berechnet demgemäss die Hautmenge nach dem obigen Verhältnisse und kann alsdann sicher sein, dass dieselbe zur Gerbstofffällung jedenfalls ausreicht. Nach dem annähernden Abwägen wird das Hautpulver in Wasser eingeweicht und hierauf in einem leinenen Tuche zwischen den Händen gut ausgepresst, damit das anhängende Wasser die Lösung später nicht verdünne. — Schüttelt man das so vorbereitete Hautpulver mit einer hinlänglich verdünnten Gerbstofflösung kurze Zeit, so ist aller Gerbstoff gefällt; eine längere Digestion ist somit, wenn auch nicht nachtheilig, so doch durchaus nicht nöthig.

III. Praktische Ausführung der Methode.

Bei der praktischen Ausführung der Methode hat man nun zunächst in's Auge zu fassen, den zu bestimmenden Gerbstoff in eine klare und nicht zu verdünnte Lösung zu bekommen. Rinden oder dergl. kocht man daher im verkleinerten Zustande zunächst mit Wasser aus und erschöpft sie hierauf vollständig in einem Verdrängungsapparate, — eingetrocknete Pflanzensäfte reibt man mit Wasser in einer Reibschale ab, filtrirt durch Leinwand und wäscht den Rückstand gut aus. — Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Lösung muss gewogen werden, da die Kenntniss ihrer Quantität zur späteren Berechnung des Procentgehaltes der zu untersuchenden Substanz erforderlich ist. Der einfacheren Rechnung halber bringt man zweckmässig das Gewicht der Flüssigkeit durch

Zusatz von Wasser auf eine runde Zahl von Grammen und mischt alsdann die Lösung gleichförmig.

Man füllt mit dieser Flüssigkeit den zum Aräometer gehörenden Cylinder an. War derselbe nicht vollständig trocken, so spült man ihn zuvor mit derselben Lösung aus. Nachdem man die Spindel eingesenkt und etwaige Luftbläschen entfernt hat, bringt man das Auge in eine Ebene mit dem unteren Rande des Meniskus der Flüssigkeit und liest ab.

Jetzt wiegt man in einem trocknen oder mit der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit ausgespülten Kolben etwas mehr von derselben ab, als man braucht, um den Cylinder des Aräometers zu füllen, setzt die mehrfache Menge des aus dem gefundenen specifischen Gewichte für die abgewogene Flüssigkeitsmenge berechneten Gerbstoffes an Haut zu, verschliesst den Kolben mit einem Korbe und schüttelt tüchtig. Die Abwägungen der Haut und der damit auszufällenden Flüssigkeit brauchen nur annähernd zu sein.

Man filtrirt nun die vom Gerbstoff befreite Lösung durch ein leinenes Tuch geradezu in den Cylinder des Aräometers. Ist derselbe nicht ausgetrocknet, so spült man ihn mit den ersten Portionen des Filtrates aus. Nach Einsenkung der Spindel liest man sodann wie oben ab.

War das Aräometer ein solches, wie ich es oben beschrieben habe, d. h. ein Gerbstoff-Procentaräometer, so bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung; — gab dagegen das Aräometer das spec. Gew. an oder bestimmte man diess mittelst eines Pyknometers, so addirt man zu der Differenz der specifischen Gewichte die Zahl 1 und sucht für die so erhaltene Zahl den entsprechenden Procentgehalt an Gerbstoff in der Tabelle.

Kennt man aber so den Gehalt der Lösung an Gerbstoff in Procenten, so lässt sich auch sogleich der Gerb-

stoffgehalt der ihrem Gewichte nach bekannten Gesammtlösung, oder, was dasselbe ist, der Gerbsäuregehalt der untersuchten Menge der zu prüfenden Substanz durch die einfachste Berechnung finden.

Zur weiteren Erläuterung möge folgendes Beispiel dienen:

Von einer Eichenrinde wurden 40 Grm. abgewogen. Nachdem dieselbe vollkommen erschöpft war, betrug das Gewicht der erhaltenen Lösung 500 Grm. Bei 15° C. gab das Aräometer als scheinbaren Gerbsäuregehalt 1,7 p.C. oder ein spec. Gew. von 1,0068 an. Es wurden jetzt 200 Grm. der Flüssigkeit abgewogen (der Cylinder des Aräometers fasste 180 Grm.) und, entsprechend ihrem scheinbaren Gerbsäuregehalt von 1,7 p.C. oder 3,4 Grm. — Die vierfache Menge Hautpulver, also 13,6 Grm., nachdem solches eingeweicht und abgepresst war, zugesetzt. Nach der Filtration ergab das Aräometer einen scheinbaren Gerbsäuregehalt von 0,8 oder ein spec. Gew. von 1,0032. — Ich halte mich nun zunächst an die scheinbaren Procentangaben. Die Differenz der beiden Bestimmungen ist 1,7 — 0,8 = 0,9. Also enthielt die Lösung 0,9 p.C. Gerbstoff. Enthielten aber 100 Grm. 0,9 Grm. so waren in den 500 Grm. 4,5 Grm. enthalten. Diese stammten her von 40 Grm. Eichenrinde, folglich betrug deren Gehalt in Procenten 11,25 Grm.

Zu ganz gleichem Resultate gelangt man natürlicherweise, wenn man die Differenz der spec. Gew, zur Grundlage nimmt. Sie betrug 1,0068 — 10032, somit 0,0036. Addirt man hierzu 1, so erhält man 1,0036 und berechnet man nun aus obiger Tabelle den, diesem spec. Gew. entsprechenden Procentgehalt, so findet man wie oben 0,9.

Um diese Berechnungen aus dem spec. Gew. zu erleichtern, gebe ich im Folgenden eine auch die Zehntelprocente umfassende Tabelle:

Procente an Gerbstoff.	Spec. Gew. bei 15° C.	Procente an Gerbstoff.	Spec. Gew. bei 15° C.
0,0	1,0000	2,6	1,0104
0,1	1,0004	2,7	1,0108
0,2	1,0008	2,8	1,0112
0,3	1,0012	2,9	1,0116
0,4	1,0016	3,0	1,0120
0,5	1,0020	3,1	1,0124
0,6	1,0024	3,2	1,0128
0,7	1,0028	3,3	1,0132
0,8	1,0032	3,4	1,0136
0,9	1,0036	3,5	1,0140
1,0	1,0040	3,6	1,0144
1,1	1,0044	3,7	1,0148
1,2	1,0048	3,8	1,0152
1,3	1,0052	3,9	1,0156
1,4	1,0056	4,0	1,0160
1,5	1,0060	4,1	1,0164
1,6	1,0064	4,2	1,0168
1,7	1,0068	4,3	1,0172
1,8	1,0072	4,4	1,0176
1,9	1,0076	4,5	1,0180
2,0	1,0080	4,6	1,0184
2,1	1,0084	4,7	1,0188
2,2	1,0088	4,8	1,0192
2,3	1,0092	4,9	1,0196
2,4	1,0096	5,0	1,0201
2,5	1,0100		

IV. Beispiele, welche die Richtigkeit der Methode erweisen

a) solche, welche die *vollständige* Entfernung des Gerbstoffs aus seinen Lösungen durch Haut erweisen.

1. 3 Grm. reiner Gerbstoff wurden in 97 Grm. Wa[sser] gelöst. Die Lösung hatte ein spec. Gewicht von 1,0[120]. Nach Hautzusatz und Filtration war dasselbe 1,0000, folglich die Differenz 0,0120, entsprechend 3 Grm. G[erb]stoff.

2. 6 Grm. Gerbstoff in 94 Grm. Wasser gelöst, ga[b] eine Flüssigkeit von 1,0242 spec. Gew. Nach Hautzu[satz] und Abfiltriren betrug dasselbe 1,0001. Die Diffe[renz] 0,0241 entspricht 5,98 Grm. Gerbstoff.

b) solche, welche die *vollständige* und *alleinige* Entfernung des Gerbstoffs aus auch andere gelöste Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten beweisen.

3. 1 Grm. Gerbstoff wurden in 99 Grm. eines wässrigen, durch Haut von allem Gerbstoff befreiten Eichenrindenauszugs gelöst. Die Flüssigkeit hatte ein spec. Gew. gleich 1,0048. Nach Hautzusatz und Filtration war dasselbe 1,0008. Die Differenz von 0,0040 entspricht aber genau 1 Grm. Gerbstoff.

4. 3 Grm. Gerbstoff wurden in einem von Gerbstoff befreiten wässrigen Knoppernauszug gelöst. Das spec. Gew, der Lösung war 1,0148. Nach Hautzusatz und Filtration war dasselbe 1,0028. Die Differenz gleich 0,0120 entspricht aber wieder genau 3 Grm. Gerbstoff.

Das Resultat blieb ganz dasselbe, wenn die Haut längere oder kürzere Zeit mit der Lösung in Berührung gelassen wurde.

V. Weitere praktische Beispiele.

a) Gerbstoffbestimmung in der Rinde von einer alten Eiche.

30 Grm. derselben lieferten, mit Wasser ausgezogen, 205 Grm. Lösung von 1,0076 spec. Gew., entsprechend 1,9 Grm. Gerbstoff. Nachdem 7,6 Grm. Haut zu 100 Grm. der Löeung hinzugesetzt und abfiltrirt worden war, zeigte das Filtrat ein spec. Gew. von 1,0035, entsprecbend 0,875 Grm. Gerbstoff. $1{,}900 - 0{,}875 = 1{,}025$ d. h. gleich dem Gerbstoffgehalt des Wasserauszuges in Procenten. Die 205 Grm. enthielten mithin 2,1 Grm. davon. Wenn aber 30 Grm. Rinde 2,1 Grm. Gerbstoff lieferten, so hätten 100 Grm. 7 Grm. geliefert. Die Rinde enthielt also 7 p.C. Gerbstoff.

b) Gerbstoffbestimmung in Catechu.

20 Grm. lieferten, mit Wasser vollkommen erschöpft, 267 Grm. Lösung von 1,0166 spec. Gewicht entsprechend

4,15 p C. Gerbstoff. Nach Zusatz von 16,6 Grm. Haut und Abfiltriren war das spec. Gew. 1,0068 entsprechend 1,7 Grm. Gerbstoff. Somit betrug der Procentgehalt der Lösung 2,45 Grm.; denn 4,15 — 1,70 = 2,45. 100 Grm. enthielten also; 2,45 267 Grm. folglich 6,54 und ferner: 20 Grm. Catechu enthielten 6,54, 100 Grm. enthielten somit 32,7 Grm. Gerbstoff.

c) Gerbstoffbestimmung in (ziemlich hellfarbigen) Galläpfeln.

25 Grm. lieferten, mit Wasser erschöpft, 290 Grm. Lösung von 1,0171 spec. Gew. entsprechend 4,275 p.C. Gerbstoff. Nach Zusatz von 17 Grm. Haut zu 100 Grm. Lösung und Abfiltriren, ergab sich ein spec. Gew. von 1,0033, entsprechend 0,825 p.C. Gerbstoff. Der Procentgehalt der Lösung betrug mithin 4,275 — 0,825 = 3,450 und 290 Grm. enthielten somit 10 Grm. Gerbstoff. 25 Grm. Galläpfel enthielten 10 Grm., folglich 40 Grm. Gerbstoff.

---

2. Ueber die Natur des bei der Reinsch'schen Arsenprobe auf dem Kupfer sich bildenden grauen Ueberzugs.

Von

Georg Lippert.

Reinsch hat im Jahre 1841 (Journ. pr. Ch. XXIV, 244) die Beobachtung gemacht, dass sich blankes metallisches Kupfer in einer mit ClH stark angesäuerten Arsenlösung mit einem grauen Ueberzug bedeckt, der, je nachdem die Flüssigkeit kleinere oder grössere Mengen Arsen enthält, entweder am Kupfer fest haftet, oder sich von selbst abblättert.

Diesen Ueberzug hat man bis vor Kurzem, wo Fresenius in der neuesten Auflage seiner Anleitung zur qualitativen Analye zuerst auf den bedeutenden Kupfergehalt desselben aufmerksam machte, für reines metallisches Arsen gehalten; ja Reinsch will sogar durch Einleiten von

SH in die salpetersaure Lösung einen gelben Niederschlag von AsS_3 erhalten haben.

Von Herrn Geh. Hofrath Dr. Fresenius beauftragt, unternahm ich in dessen chemischem Laboratorium zu Wiesbaden eine Untersuchung fraglichen Körpers, sowohl um seine Natur genauer zu ergründen, als auch zu prüfen, auf welche Weise und in wie weit derselbe zur Nachweisung kleiner Mengen Arsen von Nutzen sein könne.

Die äusseren Eigenschaften des Körpers sind bekannt. Er stellt zerrieben ein mattglänzendes, graphitfarbenes, krystallinisches Pulver dar. Im feuchten Zustand der Luft ausgesetzt, oxydirt er sich ziemlich schnell, von luftfreier ClH und SO_3 wird er bei Luftabschluss nicht angegriffen; dagegen löst er sich schon in kalter NO_5 mit Leichtigkeit (die Lösung giebt mit SH einen rothbraunen Niederschlag.) Längere Zeit mit ätzenden Alkalien bei Luftzutritt gekocht, verliert er den grössten Theil seines Arsen-Gehaltes, der mit ein wenig Kupfer in Lösung geht, während arsenhaltiges CuO zurückbleibt. Mit Ammonflüssigkeit erwärmt, löst sich Kupfer und Arsen reichlich auf, und man erhält nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit ClH durch SH einen rothbraunen Niederschlag. Es scheint daher unzweckmässig, den grauen Ueberzug, wie es Reinsch vorschlägt, in erwärmter Ammonflüssigkeit sich abblättern zu lassen, weil hierdurch, zumal wenn man es mit kleinen Mengen zu thun hat, verhältnissmässig viel Arsen verloren geht.

Auf dieses Verhalten des Körpers gestützt, stellte ich ihn in möglichster Reinheit auf folgende Weise dar. Eine ziemlich concentrirte, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnte Lösung von AsO_3 in ClH wurde bis nahe 100° erwärmt, blanke Kupferdrähte eingestellt, der Ueberzug in dem Maasse als er sich bildete abgestreift, dann die Mutterlauge abgegossen, der Niederschlag rasch einige Male mit verdünnter kalter ClH behandelt, in einem Mörser gespült, unter ClH möglichst fein zerrieben, durch Decantiren mit Wasser von aller ClH befreit, auf ein Filter gebracht, einige Male mit absolutem Alkohol ausgewaschen und möglichst schnell bei 100° getrocknet.

Die so dargestellte Substanz wurde zunächst einer quantitativen Analyse unterworfen und dabei Proben verschiedener Darstellung, sowohl in Bezug auf den Arsengehalt der Flüssigkeit als auch auf die Dauer der Einwirkung des Kupfers verwandt, um zu sehen, ob der vorliegende Körper eine constante Zusammensetzung habe.

Ich bekam in drei Proben folgende Resultate:

	Von erster Darstellung.	Von zweiter Darstellung.	Von dritter Darstellung.
I.	1) Cu = 68,82 p.C.	2) Cu = 66,38 p.C.	3) Cu = 67,55 p.C.
	As = 29,05 „	As = 31,83 „	As = 32,45 „
	Summa = 97,87 „	Summa = 98,21 „	Summa = 100,00 „
			(Das As aus der Differenz.)

Die Trennung der beiden Metalle geschah durch Schmelzen mit NaO,CO_2 und NaO,NO_5 und Behandeln der Schmelze mit Wasser, wobei jedoch fast immer eine Spur Kupfer in die Lösung überging. Das ausgewaschene alkalihaltige Kupferoxyd wurde in Salpetersäure gelöst und durch reines Kali gefällt. Die Auflösung des arsensauren Natrons fällte man, nachdem sie mit ClH angesäuert und mit Ammon wieder alkalisch gemacht war, mit Magnesiamixtur. — Die Probe erster Darstellung war nicht mit Alkohol ausgewaschen worden und zeigte sich nach dem Trocknen bunt angelaufen, daher wohl bei ihr der grössere Verlust. Trotz der kleinen Schwankungen des Kupfergehaltes ist eine constante Zusammensetzung des Körpers nicht zu verkennen. Diess tritt noch mehr hervor, wenn man die gefundenen Mengen auf Aequivalente berechnet; denn es ergiebt sich aus allen drei Analysen nahezu das Verhältniss von 1 Aequivalent Arsenik und 5 Aequivalenten Kupfer. Berechnet würde eine solche Legirung folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Cu = 67,88 p.C.
As = 32,12 „
Summa = 100,00 „

Ferner wurde das Verhalten der Arsen-Kupfer-Legirung im Wasserstoff- und im trocknen Luftstrom bei der Temperatur des Verbrennungs-Ofens studirt. Der Gewichts-Verlust im Wasserstoffstrom betrug nur 7 p.C. Als Rückstand blieb eine fast silberweisse, spröde, an der Luft bunt

anlaufende Metall-Legirung. Sie wurde nach der oben angegebenen Methode analysirt, und ergab:

II.

Cu	= 71,29	p.C.
As	= 28,11	„
Summa	= 99,40	„

Derselbe Versuch wurde mit einer Probe zweiter Darstellung wiederholt; der Rückstand ergab die Zusammensetzung:

Cu	= 71,04	p.C.	
As	= 28,96	„	(aus d. Differenz.)
Summa	= 100,00	„	

Nach Aequivalenten berechnet ergiebt sich das Verhältniss:

1 Aequivalent Arsenik	= 28,29	p.C.
6 Aequivalent Kupfer	= 71,71	„
Summa	= 100,00	„

Der von Field (Jahresber. f. Chem. 1857, 655.) analysirte *Domeykit* hat dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften wie die Legirung (II).

Eine weitere Probe der ursprünglichen Legirung wurde im troknen Luftstrom geglüht. Der Rückstand im Porzellanschiffchen bestand aus einer dunkelgrünen Rinde mit zahlreichen hell und dunkelgrünen Krystallen von arsensaurem Kupferoxyd überzogen. An den Wandungen zeigten sich ausserdem ganz farblose feine Krystallgewebe. Eine genaue qualitative Analyse konnte mit diesen wegen zu geringer Menge nicht vorgenommen werden; doch schienen sie ebenfalls ein arsensaures Kupfersalz zu sein. Unter besagter krystallinischer Kruste befand sich ein fast kupferfarbiges, zähes Metallkorn. Beide Theile wurden sorgfältig getrennt und jedes für sich im Wasserstoffstrom reducirt. Die krystallinische Kruste ergab ein messinggelbes Metall von der Zusammensetzung:

III.

Cu	= 79,83	p.C.	
As	= 20,17	„	(aus d. Differenz).
Summa	= 100,00	„	

Auch hier zeigt sich noch die Zusammensetzung nach Aequivalenten, wenn anch nicht mehr so scharf; eine Legirung aus 10 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Arsenik verlangt 80,8 p. C. Kupfer. Das erwähnte kupferrothe Metallkorn

enthielt nach dem Glühen in Wasserstoff noch immer Arsen; sein Kupfergehalt betrug 97,25 p.C. Beide Legirungen waren nicht mehr zerreiblich. Sie wurden behufs der Analyse in NO_5 gelöst, mit NaO gefällt, das AsO_5haltige CuO mit NaO, CO_2 und etwas NaO, NO_5 geschmolzen und sodann weiter behandelt, wie oben angegeben. Zu bemerken ist noch, dass sich bei der Reduction der oxydirten Substanz so viel Kupfer verflüchtigte, dass dasselbe in dem vorgeschlagenen Wasser deutlich nachgewiesen werden konnte.

Die Entstehung der kupferfarbigen Legirung unter der Decke von arsensaurem Kupferoxyd beim Glühen der ursprünglichen Legirung im Luftstrom dürfte aus der Gleichung: $Cu_5As + 8O = 3CuO, AsO_5 + 2Cu$ zu erklären sein; doch habe ich bereits bemerkt, dass das abgeschiedene Kupfer nicht rein, sondern noch etwas arsenhaltig war. Die gebildete Decke von arsensaurem Kupferoxyd schützte offenbar das abgeschiedene Metall vor Oxydation.

Aus dieser Untersuchung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Der aus salzsaurer Arsenlösung durch metallisches Kupfer abgeschiedene, früher für reines metallisches Arsen gehaltene Ueberzug enthält nur 32 p.C. Arsen und dagegen 68 p.C. Kupfer.

2) Diese auf nassem Wege entstandene Legirung von Arsen und Kupfer hat unter allen Verhältnissen eine constante Zusammensetzung. Sie enthält auf 1 Aeq. As 5 Aeq. Cu.

3) Durch andauerndes Glühen im Wasserstoffstrom geht unter Verflüchtigung eines Antheils Arsen die Legirung Cu_5As in die Cu_6As über.

4) Die Empfindlichkeit der Reinsch'schen Arsenprobe ist gerade dem grossen Gehalt des charakteristischen Ueberzugs an Kupfer zu verdanken, indem man eine verhältnissmässig kleine Menge Arsen in mehrfach vergrösserter also fasslicherer Form erhält.

5) Es fällt dagegen um so schwerer, das Arsen in dieser Legirung auf einfache Art nachzuweisen, indem beim Erhitzen derselben im Wasserstoffstrom verhältnissmässig wenig Arsen weggeht und selbst bei der Reduction der durch Glühen im Luftstrom oxydirten Substanz im Wasserstoffstrom deren Arsengehalt nur von 32 p.C. auf 20 p.C. sinkt. Bei weitem der grösste Theil des Arsens entzieht sich also der Beobachtung.

6) Der Vorschlag von Reinsch (Ann. Chem. u. Pharm. LXIV, 410) das Arsen aus der Gewichts-Differenz des Kupfers vor und nach der Operation quantitativ zu bestimmen, beruht, da Reinsch den Metallniederschlag für Arsen hielt, jedenfalls auf falscher Voraussetzung, indem für 1 Aequivalent AsO_5 das metallische Kupfer nicht um 10, sondern um 15 Aequivalente abnehmen muss, denn $AsO_5 + 5ClH + 15Cu = 5(Cu_2Cl) + AsCu_5 + 5HO$.

Der an demselben Orte angeführte Vorschlag von v. Kobell, das Arsen aus dem in Lösung übergehenden Kupfer zu bestimmen, hat jedenfalls richtige Grundlagen, indem auch bei Bildung der fraglichen Legirung für 1 Aeq. As, welches als AsO_5 in salzsaurer Lösung ist, doch immer 10 Aeq. Kupfer in Lösung übergehen müssen.

Reinsch hat nicht allein mit Arsen, sondern auch mit Antimon, Zinn, Blei, Wismuth, Quecksilber und Silber Ablagerungen auf metallischem Kupfer erhalten. Es liegt der Gedanke nah, dass auch manche von diesen keine reinen Metalle, sondern der untersuchten Arsen-Kupfer-Legirung ähnliche Verbindungen seien. Ich bin gegenwärtig mit dem Studium dieser Körper beschäftigt, und behalte mir vor, die Resultate seiner Zeit mitzutheilen.

XXIV.

Ueber die Zersetzung der Gase durch den elektrischen Funken und über die Producte der Zersetzung des Alkohols durch Elektricität und Wärme.

Von

Quet.

(Compt. rend. t. XLVI, p. 903)

Der folgende Versuch scheint mir einiges Licht zu verbreiten, über die Art der Zersetzung der Gase durch den elektrischen Funken.

Das Eudiometer, welches ich anwendete, war eine Glasröhre, wie man sie benutzt, um die Elektricität durch den leeren Raum schlagen zu lassen. In ihrer Axe sind zwei Metalldrähte verschiebbar befestigt, welche in kupferne Kugeln endigen. Die Röhre war mit reinem ölbildenden Gas gefüllt und horizontal gelegt, die Metallkugeln wurden einander soweit genähert, dass der Funken überschlagen konnte und die Drähte an die Pole eines Rhumkorff'schen Inductionsapparates befestigt. Zuerst bilden sich kreisrunde schwarze Flecken auf den sich gegenüberstehenden Theilen der Kugeln, bald aber entstehen auf diesen Flecken warzenförmige Anhäufungen von pulvriger Kohle, die sich in horizontaler Richtung verlängern und endlich gegenseitig in einander wachsen, der Strom geht alsdann ohne sichtbare Funken durch den Apparat. Während diese Kohlemassen in die Länge wachsen, beobachtet man keine Spur von Kohleabscheidung auf der innern Wand der Röhre. Das Gas wird also nur auf der Oberfläche der Kupferelektroden oder der konischen Kohlemassen sichtbar zersetzt. Es tritt demnach hier eine Erscheinung der Polarität ein, welche bei Zersetzung von *Gasen* mir neu zu sein scheint und analog der ist, wel

che man beobachtet, bei Zersetzung des Wassers durch den Strom einer Inductionsmaschine bei Anwendung von Wollaston'schen Elektroden. Es ist zu bemerken, dass bei diesem Versuche der Strom keine constante Richtung hat, sondern die Wirkung hervorgebracht wird, durch sehr rasch aufeinanderfolgende entgegengesetzte Ströme. Man könnte leicht auch nur Ströme von derselben Richtung anwenden, indem man die Elektricität durch ein genügend verdünntes Gas gehen liesse, denn alsdann lenkt der Strom die Galvanometernadel constant ab.

Wenn man sich eines gewöhnlichen Eudiometers mit Platindrähten bedient, so wird das Kohlepulver durch die Bewegung des Gases in Folge der Erhöhung der Temperatur fortgerissen und setzt sich an den Wänden ab.

Macht man den Versuch mit Schwefelwasserstoff, so wird der abgeschiedene Schwefel zu leicht durch die Bewegungen des Gases fortgerissen, als dass man die Polaritätserscheinung beobachten könnte.

Lässt man den Strom der Inductionsmaschine in eine Reihe von Eudiometern mit Platindrähten gehen, die mit verschiedenen Gasen gefüllt sind, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Doppelt-Kohlenwasserstoff etc., so wird man in einigen Minuten 5 — 6 C.C. dieser Gase zersetzen können.

Flüssiger Alkohol, durch den Funken der Inductionsmaschine zersetzt, wird sogleich sauer, scheidet schwarze Flocken ab und bildet eine harzige Substanz. Durch Zusatz einer kleinen Quantität Kali zum Alkohol vermehrt man seine Zersetzbarkeit bedeutend, man kann alsdann mit 6 Bunsen'schen Elementen aus Alkohol in der Stunde mehr als ein Liter Gas erhalten.

Das auf solche Weise erhaltene Gasgemisch scheint viel Aehnlichkeit mit dem zu haben, welches der Alkohol bei der Zersetzung in der Hitze giebt, nur deutet es auf eine weiter fortgeschrittene Zersetzung. Wenn es mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung behandelt wird, so bildet sich neben stattfindender Absorption von Koh-

lenoxyd an den Wänden der Röhre eine feste matt kupferrothe Substanz. Man erhält dieselbe in grösserer Menge beim Durchleiten eines Stromes von diesem Gasgemische durch die Kupferchlorürlösung. Der gewaschene Niederschlag wird beim Trocknen in der Leere neben Schwefelsäure oder im Luftbad braun und detonirt alsdann unter Lichtentwiklung, wenn er etwas höher als 100° erhitzt wird oder man ihn mit dem Hammer schlägt. Wird er gelinde mit Salzsäure erwärmt, so entwickelt sich ein Gas, das mit leuchtender Flamme brennt und dabei Kohlensäure giebt, wie ich mich mit H. Loir überzeugt habe.

Beim Einleiten des Gasstromes in eine ammoniakali-Lösung von Chlorsilber entsteht ein weisser Niederschlag, der gelb und endlich ziegelroth im Licht wird und beim Trocknen in der Leere oder im Luftbad eine graue Farbe annimmt. Er detonirt wie der vorige beim Erhitzen über 110° oder durch Hammerschlag und durchbohrt das Papier auf welchem man ihn erhitzt.

Da Wasserstoff, Doppelt-Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd diese detonirenden Niederschläge nicht hervorbringen, so muss man schliessen, dass dieses Gasgemisch eine von diesen Gasen verschiedene Substanz enthält; diese Substanz ist nur in kleinen Mengen vorhanden und wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht weggenommen.

Es ist natürlich zu vermuthen, dass dieses Gas sich auch in dem Gasgemisch findet, welches bei Zersetzung des Alkohols durch Wärme entsteht und diess ist in der That der Fall, wie ich mit Loir gefunden habe, man muss aber die Porcellanröhre, durch die der Alkoholdampf geht, sehr stark erhitzen. Leitet man dann das Gasgemisch in ammoniakalische Kupfer- oder Silberlösung, so erhält man in kurzer Zeit hinreichende Mengen der beschriebenen detonirenden Verbindung.

XXV.
Ueber Leuchtgasprüfung.

Von

O. L. Erdmann.

(Nachtrag zu der Abhandlung „der Gasprüfer etc." dies. Journ. Bd. LXXX, p. 241.)

Durch eine Modification in der Anwendung des von mir beschriebenen Gasprüfers kann man den Fehler, welchen das Sumpfgas in die Angaben des Instrumentes bringt, ganz umgehen und damit die Procente an ölbildendem Gas ermitteln, welchen die Leuchtkraft des Gases entspricht.

Das Verfahren setzt nur einige Uebung im Gebrauche chemischer Apparate voraus, und wird von jedem gebildeten Gastechniker leicht ausgeführt werden können, wo es auf eine genaue Controle der Angaben des Gasprüfers bei Untersuchung ungewöhnlich zusammengesetzter Leuchtgase ankommt.

Man braucht dazu zwei Gasometer, jedes etwa 12000 C.C. fassend, nach Art der von Blochmann in Dresden zur Bestimmung der spec. Gew. von Leuchtgasen bestimmten kleinen Gasometer ausgeführt, welche eine hinreichend genaue Messung des Volumens der darin enthaltenen Gase, sowie ein gleichmässiges Ausströmen derselben unter constantem Drucke gestatten. Zur Messung des letzteren ist jedes Gasometer mit einem Manometer versehen. Der Kasten aus dünnem Blech ist durch ein Gegengewicht balançirt, um das Gas unter dem herrschenden Atmosphärendrucke messen zu können. Wird das Gewicht ganz oder theilweise abgenommen, so kann man das Gas unter beliebigen Druck bringen und unter diesem ausströmen lassen. Der anfängliche Druck mindert sich während des Niedergehens, wegen der sehr geringen Masse des Bleches, welches in das Wasser einsinkt, kaum um einige Linien

Wasserdruck. Aber auch diess kann vermieden werden, wenn man in dem Maasse, als sich eine Minderung des Druckes zeigt, durch einige Zinkblechstückchen, die man auf die obere Fläche des Kastens legt, das Gewicht desselben entsprechend vermehrt. Die Leitstange, an welcher der Kasten mit möglichst geringer Reibung niedergeht, ist in 100 Theile getheilt, deren jeder 112 C.C. Gasometerinhalt entspricht. Die Unterabtheilungen gestatten noch den vierten Theil dieses Quantums zu messen.

Die beiden Gasometer werden mit Wasser gefüllt, das man durch Zusammenstellen und Schütteln mit Leuchtgas mit diesem möglichst gesättigt hat. In das eine dieser Gasometer bringt man das mittelst des Gasprüfers auf seine Grädigkeit untersuchte kohlensäurefreie Leuchtgas. Man verbindet sodann dasselbe mit dem zweiten Gasometer, indem man zwischen beiden ein System von Absorptionsapparaten einschaltet, das aus folgenden Theilen besteht: 1) einer Chlorcalciumröhre, 2) einer Bunsen'schen Waschflasche mit rauchender Schwefelsäure, in welche man so viel Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure geleitet hat, dass die Säure eben flüssig bleibt, 3) einer etwa 30 Mm. weiten horizontalliegenden Uförmigen Röhre mit Bimssteinstücken, welche mit dem Gemenge wasserfreier und rauchender Schwefelsäure getränkt sind, 4) einer Uförmigen langen und weiten Röhre mit Kalistücken. Nachdem man sich von dem vollkommenen Schlusse aller Theile überzeugt hat, lässt man von dem Gase im ersten Gasometer, dessen Gewicht man abnimmt, so viel durch die Absorptionsröhren in das zweite Gasometer übertreten, als erforderlich ist um die Luft aus den Apparaten möglichst vollständig zu verdrängen. Nachdem diess geschehen, unterbricht man durch Schliessen des Hahnes am zweiten Gasometer die Verbindung zwischen letzterem und den Röhren und lässt das übergeströmte Gas entweichen. Das erste Gasometer wird jetzt wieder äquilibrirt und das Volumen des darin enthaltenen Gases wird gemessen. Nachdem diess geschehen, nimmt man das Gewicht wieder ab, stellt die Verbindung zwischen beiden Gasometern

her und lässt das Gas sehr langsam in das zweite äquilibrirte Gasometer überströmen, wobei es durch die Schwefelsäureapparate seiner schweren Kohlenwasserstoffe beraubt wird. Nachdem mindestens 4000 bis 6000 C.C. übergeströmt sind, schliesst man den Hahn des zweiten Gasometers, äquilibrirt das erste und misst sodann die Menge, des aus dem ersten ausgeströmten, sowie die des im zweiten angesammelten Gases. Die Differenz beider Volumina giebt das Volumen der absorbirten schweren Kohlenwasserstoffe, welche das aus dem ersten Gasometer ausgeströmte Leuchtgas enthielt.

Nach Beendigung des Versuches untersucht man das im zweiten Gasometer gesammelte decarburirte Gas mittelst des Gasprüfers. Die Differenz zwischen der jetzt sich ergebenden Grädigkeit und der des ursprünglichen Gases ist bedingt durch die den absorbirten schweren Kohlenwasserstoffen angehörige Leuchtkraft, aus welcher sich, unter Berücksichtigung der Volumina der beiden gemessenen Gase, leicht berechnen lässt, welchem Volumen ölbildenden Gases die absorbirten Kohlenwasserstoffe entsprechen.

Es zeige z. B. ein Leuchtgas 38°. Durch die Schwefelsäure werden von demselben 12 Volumprocente absorbirt. Der Rest zeigt am Gasprüfer 20°. Das Leuchtgas enthält 88 Volumenprocente solchen fast nichtleuchtenden Gases, auf welche demnach (100:20 = 88:17,6) 17,°6 zu rechnen sind. Diese abgezogen von 38° geben 20,°4 als Wirkung der schweren Kohlenwasserstoffe. Da aber 5,°5 des Gasprüfers, meinen Versuchen zufolge, entsprechen 5 p.C. ölbildendes Gas, so entspricht die gefundene Menge schwerer Kohlenwasserstoffe (5,5 : 5 = 20,4 : 18,54) nahe 18,5 p.C. ölbildendem Gas.

XXVI.
Ueber die hygroskopischen Eigenschaften einiger pulverförmiger Körper.

Mitgetheilt von

O. L. Erdmann.

Das Kupferoxyd steht bei den Chemikern allgemein in dem Rufe, eine vorzugsweise hygroskopische Substanz zu sein. Jedermann weiss, dass seine hygroskopischen Eigenschaften bei der Elementaranalyse sorgfältig berücksichtigt werden müssen, wenn sie nicht zu Fehlern Veranlassung geben sollen. In der That aber ist das Kupferoxyd nicht mehr hygroskopisch als viele andere pulverförmige Körper und pulvriges Kupferoxyd von dichter Beschaffenheit durch Glühen bis zum beginnenden Schmelzen und Zerreiben erhalten, ist sogar viel weniger hygroskopisch als mehrere andere Metalloxyde. Ich habe um diese mir schon seit langer Zeit bekannte Thatsache noch sicherer zu begründen, in meinem Laboratorium vergleichende Versuche über die hygroskopischen Eigenschaften des Kupferoxydes und einiger anderer pulverförmiger Körper anstellen lassen. Die Versuche sind zu verschiedenen Zeiten und ganz unabhängig von einander durch die Herren Dr. Rentzsch und Stud. pharm. Förster angestellt worden. Die zu prüfenden Körper wurden nach dem Glühen und Erkalten im Exsiccater auf Uhrgläser lose aufgeschüttet, bedeckt gewogen und sodann offen unter eine Glasglocke gebracht, in welcher die Luft durch eine Schale mit Waaser und in das Wasser tauchendes genässtes Fliesspapier, womit die Wände innen belegt waren, feucht erhalten wurde. Nach 24 Stunden wurde die erste Wägung vorgenommen. Die Menge der zu jeder Versuchsreihe angewendeten Substanz wurde, nachdem sie Wasser angezogen hatte, durch Ausglühen derselben controlirt Einige der erhaltenen Resultate sind im Folgenden aufgeführt.

I. *Kupferoxyd.*

Kupferoxyd durch Auflösen von metallischem Kupfer etersäure, Eindampfen und Glühen des Rückstandes zur nung aller Salpetersäure erhalten. Dichte = 1 *) Temr 12—15°.

	Stunden.		Grm.	p.C.
Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,003 =	0,036
	48	„	0,005 =	0,060
	72	„	0,009 =	0,109
	120	„	0,013 =	0,157

(Rentzsch.)

Kupferoxyd, stark geglüht, sehr fein gepulvert. 1,05.

	Stunden.		Grm.	p.C,
Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,001 =	0,022
	48	„	0,002 =	0,045
	72	„	0.003 =	0,067
	120	„	0.004 =	0,088

(R.)

Kupferoxyd, geschmolzen und fein zerrieben. Dichte

	Stunden.		Grm.	p.C.
Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,003 =	0,016
	48	„	0,007 =	0,037
	72	„	0,010 =	0,054
	120	„	0,012 =	0,064

(R.)

Kupferglühspahn. Dichte 1,11.

	Stunden.		Grm.	p.C.
Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,001 =	0,018
	48	„	0,002 =	0,035
	72	„	0,003 =	0,053
	120	„	0,004 =	0,071

(R.)

Jm die verschiedenen Dichten zu vergleichen, wurden bei den nen des Hrn. Dr. Rentzsch [mit (R) bezeichnet] in einem neter die Gewichte der dasselbe anfüllenden Volumina annä- bestimmt und dann die relativ leichteste Substanz = 1

5) *Kupferoxyd, wiederholt zu Analysen benutzt und wieder oxydirt.* Feinkörnig, Dichte 1,31.

	Stunden.		Grm.		p.C.
7,758 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,001	=	0,013
	48	„	0,004	=	0,052
	72	„	0,006	=	0,078
	120	„	0,012	=	0,155

NB. Zwischen der letzten und vorletzten Wägung war eine Temperaturerniedrigung von 2° eingetreten, daher in der mit Wasserdampf vollständig gesättigten Atmosphäre ein mechanischer Feuchtigkeitsniederschlag. (R.)

6) *Kupferoxyd, zu Analysen schon verwendet.* Sehr fein gepulvert, Dichte = 1,42.

	Stunden.		Grm.		p.C.
7,896 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,009	=	0,114
	48	„	0,017	=	0,215
	72	„	0,031	=	0,268
	120	„	0,032	=	0,405

Dasselbe, da Spuren von Alkali vorhanden, mit heissem HO behandelt.

	Stunden.		Grm.		p.C.
24,833 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,010	=	0,040
	48	„	0,019	=	0,076
	72	„	0,024	=	0,096
	120	„	0,029	=	0,116

(R.)

7) *Kupferoxyd, zu Analysen schon verwendet.* Gemisch von feingepulverter und feinkörniger Substanz, Dichte = 1,27.

	Stunden.		Grm.		p.C.
15,880 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,007	=	0,044
	48	„	0,018	=	0,113
	72	„	0,027	=	0,170
	120	„	0,035	=	0,220

(R.)

8) *Kupferoxyd,* aus schwefelsaurem Kupferoxyd durch kohlensaures Natron gefällt, siedend ausgewaschen und geglüht.

	Stunden.		Grm.		p.C.
7,972 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,007	=	0,087
	48	„	0,031	=	0,388
	72	„	0,067	=	0,840
	120	„	0,080	=	1,003

Ungeachtet wiederholten Auskochens mit Wasser zeigte sich das Präparat noch alkalihaltig. (R.)

9) *Kupferoxyd*, wiederholt zu Elementaranalysen benutzt. 12—14°

	Stunden.		Grm.	p.C.
15 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,005 =	0,115
	48	„	0,006 =	0,138
	72	„	0,010 =	0,231
	96	„	0,015 =	0,347
	120	„	0,020 =	0,463
	144	„	0,029 =	0,672
	168	„	0,039 =	0,880

(Förster.)

Dasselbe. T. 12—13°.

	Stunden.		Grm.	p.C.
i2 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,005 =	0,101
	48	„	0,008 =	0,162
	72	„	0,013 =	0,263
	96	„	0,015 =	0,345
	144	„	0,033 =	0,663
	168	„	0,034 =	0,684

(F.)

Dasselbe. T. 15°.

	Stunden.		Grm.	p.C.
15 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,010 =	0,089
	48	„	0,021 =	0,187
	72	„	0,029 =	0,258
	120	„	0,035 =	0,312
	144	„	0,041 =	0,365
	168	„	0,050 =	0,445

(F.)

10) *Kupferoxyd*, rein, aus salpetersaurem Salze durch ndes Glühen bereitet. T. 12—15°.

	Stunden.		Grm.	p.C.
07 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,051 =	0,455
	48	„	0,064 =	0,571
	72	„	0,159 =	1,418
	96	„	0,184 =	1,632
	120	„	0,194 =	1,641
	168	„	0,209 =	1,864

(F.)

Dasselbe. T. 12—13°.

	Stunden.		Grm.		p
5,120 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,031	=	0,
	48	„	0,051	=	0,
	72	„	0,072	=	1,
	96	„	0,081	=	1,
	120	„	0,090	=	1,
	144	„	0,092	=	1
					(F

II. Chromsaures Bleioxyd.

1) *Chromsaures Bleioxyd*, stark geglüht und gepul-
wie es zu Elementaranalysen verwendet wird.

	Stunden.		Grm.		
9,956 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,129	=	1
	48	„	0,164	=	1
	72	„	0,173	=	1
	120	„	0,180	=	1
					(F

2) Dasselbe, geschmolzen und gepulvert, zu Analy-
wiederholt benutzt und wieder geglüht.

	Stunden.		Grm.		
15,961 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,024	=	0
	48	„	0,030	=	0
	72	„	0,034	=	0
	120	„	0,038	=	0
					(F

3) *Chromsaures Bleioxyd*, geglüht und gepulvert.

	Stunden.					Grm.		]
12,385 Grm. hatten nach	24	bei	15°	C.	zugen.	0,063	=	0
	48	„	15	„	„	0,083	=	0
	72	„	14	„	„	0,153	=	1
	96	„	15	„	„	0,167	=	1
	120	„	14	„	„	0,178	=	1
	144	„	14	„	„	0,185	=	1
	168	„	15	„	„	0,205	=	1
Dasselbe:								(I

	Stunden.					Grm.		
11,947 Grm. hatten nach	24	bei	13°	C.	zugen.	0,068	=	0
	48	„	13	„	„	0,115	=	0
	72		—		„	—	=	
	96	„	13	„	„	0,210	=	1
	120	„	14	„	„	0,228	=	1
	144	„	12	„	„	0,245	=	2
	168	„	12	„	„	0,260	=	2
								(I

III. *Bleioxyd.*

1) *Käufliche präparirte Bleiglätte.* Dichte = 1 in Vergleich mit dem unter 2) angeführten Präparat.

	Stunden.		Grm.	p.C.
4,955 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,132 =	2,66
	48	„	0,219 =	4,42
	72	„	0,298 =	6,01
	120	„	0,408 =	8,15

(R.)

Dieselbe:

	Stunden.		Grm.	p.C.
10,132 Grm. hatten nach	24	bei 14° C. zugen.	0,132 =	1,302
	48	„ 13 „ „	0,236 =	2,329
	72	„ 13 „ „	0,344 =	3,395
	96	„ 13 „ „	0,460 =	4,540
	120	„ 14 „ „	0,512 =	5,054
	144	„ 13 „ „	0,684 =	6,750
	168	— „ „	— =	—
	192	„ 13 „ „	0,922 =	9,090
	216	„ 14 „ „	0,932 =	9,103

(F.)

2) *Bleiglätte,* mit Chlorblei gemengt, zu Brennwerthsbestimmungen. Dichte = 1,40.

	Stunden.		Grm.	p.C.
13,478 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,061 =	0,45
	48	„	0,179 =	1,33
	72	„	0,190 =	1,41
	120	„	0,310 =	2,30

(R.)

IV. *Eisenoxyd.*

1) *Eisenoxyd,* etwas chlor- und schwefelsäurehaltig. Dichte = 1,73 mit den übrigen Proben von Eisenoxyd verglichen.

	Stunden.		Grm.	p.C.
7,375 Grm, hatten nach	24	zugenommen	0,982 =	13,31
	48	„	1,198 =	16,24
	72	„	1,310 =	17,78
	120	„	1,421 =	19,27

(R.)

2) *Eisenoxyd*, chlor- und schwefelsäurefrei. Durch
lung von Eisenchlorid mit Ammoniak und Glühen erh

		Stunden.			Grm.	
1,317 Grm. hatten nach	24	bei 15° C.	zugen.	0,095	=	
	48	„ 15 „	„	0,135	=	1
	72	„ 14 „	„	0,183	=	1
	96	„ 15 „	„	0,214	=	1
	120	„ 15 „	„	0,293	=	2
	144	„ 14 „	„	0,320	=	2

(

3) *Käufliches Caput mortuum*, violettes. Dichte =

	Stunden.		Grm.	
3,698 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,364	=
	48	„	0,573	=
	72	„	0,592	=
	120	„	0,601	=

(

Dasselbe:

	Stunden.			Grm.		
1,885 Grm. hatten nach	24	bei 14° C.	zugen.	0,185	=	
	48	„ 14 „	„	0,255	=	1
	72	„ 14 „	„	0,285	=	1
	96	„ 14 „	„	0,320	=	1
	120	„ 15 „	„	0,391	=	2
	144	„ 14 „	„	0,425	=	2
	168	„ 14 „	„	0,464	=	2

(

4) *Käufliches Caput mortuum*, dunkles. Dichte = 1

	Stunden.		Grm.	
2,801 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,186	=
	48	„	0,264	=
	72	„	0,286	=
	120	„	0,291	=

(

Dasselbe:

	Stunden.			Grm.		
1,783 Grm. hatten nach	24	bei 13° C.	zugen.	0,130	=	
	48	„ 13 „	„	0,180	=	1
	72	„ 14 „	„	0,240	=	1
	96	„ 14 „	„	0,290	=	1
	120	„ 13 „	„	0,342	=	1
	144	„ 13 „	„	0,385	=	2
	168	—	„	—		
	192	„ 13 „	„	0,442	=	2

(

5) *Käufliches Caput mortuum*, helles. Dichte = 1,0.

	Stunden.		Grm.	p.C.
2,244 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,361 =	16,08
	48	„	0,449 =	20,01
	72	„	0,514 =	22,90
	120	„	0,521 =	23,22
				(R.)

6) *Polirroth*, käufliches. Dichte = 1,44.

	Stunden.		Grm.	p.C.
2,585 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,123 =	4,76
	48	„	0,125 =	4,83
	72	„	0,128 =	4,95
	120	„	0,130 =	5,03
				(R.)

Dasselbe:

	Stunden.		Grm.	p.C.
1,681 Grm. hatten nach	24 bei 14° C.	zugen.	0,088 =	5,234
	72 „ 13 „	„	0,142 =	8,565
	120 „ 14 „	„	0,242 =	14,395
	168 „ 13 „	„	0,302 =	17,965
				(F.)

V. Kohlensaurer Baryt,

durch Fällen von Chlorbaryum mit kohlensaurem Ammoniak erhalten.

	Stunden.		Grm.	p.C.
4,537 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,078 =	1,72
	48	„	0,135 =	2,98
	72	„	0,170 =	3,75
	120	„	0,175 =	3,85
				(R.)

VI. Amianth. Fein zerrieben.

	Stunden.		Grm.	p.C.
2,191 Grm. hatten nach	24 bei 14° C.	zug.	0,002 =	0,091
	48 „ 14 „	„	0,004 =	0,182
	288 „ 13—15° C.	„	0,005 =	0,228
				(F.)

VII. *Talkerde.*

1) Käufliche *Magnesia usta*, schwach geglüht

	Stunden.		Grm.		p.C.
0,460 Grm. hatten nach	24	zugenommen	0,108	=	23,48
	48	„	0,120	=	26,04
	72	„	0,127	=	27,61
	120	„	0,139		30,21

Wasser und Kohlensäure. Die Menge der letzteren wurde nicht bestimmt.

(R.)

2) Andere Bereitung.

	Stunden.		Grm.		p.C.
0,721 Grm. hatten nach	24 bei 13° C.	zug.	0,033	=	4,563
	72 „ 14 „	„	0,052	=	7,215
	504 „ 13—22°C.	„	0,182	=	25,243

Wasser und Kohlensäure.

(F.)

Die Menge der im Verlaufe von 3 Wochen (504 Stunden) aufgenommenen Kohlensäure wurde zu 9,414 p.C. gefunden. Die Menge des angezogenen Wassers hatte demnach 15,824 p.C. betragen, welches indessen nicht durchaus als hygroskopisches Wasser betrachtet werden kann.

Von den untersuchten Körpern hat sich, wie man sieht, das Eisenoxyd als vorzugsweise hygroskopisch gezeigt, das stark geglühte Kupferoxyd aber weniger als mehrere andere Körper, namentlich auch weniger als das chromsaure Bleioxyd und das reine Bleioxyd.

XXVII.
Notizen.

1. *Der Zucker, welcher aus der Glykogensubstanz der Leber* gebildet wird, ist von Berthelot und de Luca (*Compt. rend. t. XLIX. p.* 213.) genauer untersucht worden.

Die Verfasser haben durch Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf die Glykogensubstanz der Kaninchenleber zunächst Glykose und mit dieser eine krystallisirbare Verbindung mit Chlornatrium dargestellt.

Diese bestimmte Verbindung erscheint in grossen, durchsichtigen und farblosen Krystallen, reducirt das weinsaure Kupferoxyd-Kali und gährt mit Bierhefe.

Die Krystalle sind anscheinend Rhomboëder von 78°. Ihre wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach Rechts um 47°; das Drehungsvermögen ist aber kurze Zeit nach der Auflösung der Krystalle stärker.

Die Verbindung enthält 8,3 p.C. Chlor, welcher Gehalt der Formel:

$$2C_{12}H_{12}O_{12}, 2HO + NaCl$$

entspricht.

Nach diesen Eigenschaften ist die Verbindung identisch mit der, welche der Traubenzucker mit Kochsalz eingeht und folglich auch die aus der Glykogensubstanz der Leber entstehende Glykose identisch mit der gewöhnlichen Glykose, wie sie in den Trauben und im diabetischen Harn vorkommt.

---

2) *Atomgewicht des Lithiums.*

Um das Atomgewicht des Lithiums, welches Mallet früher zu 6,95 aus dem Chlorid gefunden hatte, auf andere Weise zu controliren, hat er das Sulfat untersucht. (Sill. Journ. XXVIII. Nr. 84, p. 349.) Da aber bekanntlich schwefelsaurer Baryt von dem Fällungsmittel etwas niederreisst und fest gebunden hält, so hat der Verf. diese Fehlerquelle zu umgehen gesucht, indem er nahezu gleiche Antheile ähnlicher Salze, nämlich schwefelsauren Natrons und schwefelsaurer Magnesia mit dem Chlorbaryum fällte und zwar so, dass die zu ihrer Fällung erforderliche Menge Chlorbaryum berechnet, von diesen aber nicht alles hinzugesetzt wurde, sondern die letzte Ausfällung mit einer titrirten Chlorbaryumlösung bewerkstelligt wurde. Der

Verf. ging bei dieser Methode von der Ansicht aus, dass der Fehler, welcher hierbei begangen wird, constant sein müsste, wenn das zu fällende Sulfat, das angewandte Barytsalz und die Umstände bei der Ausfällung dieselben seien.

Das Lithiumsulfat wurde mit der grössten Sorgfalt aus dem Carbonat bereitet und unter der Rothgluht entwässert. Aehnliche Sorgfalt wendete man auf Bereitung der andern Sulfate.

Die Zahlen der Versuche sind folgende:

		Grm.			Grm.		
A.	a)	3,8924	$\dot{Li}\dddot{S}$	brauchten	8,6323	$BaCl+2\dot{H}$	zur vollständigen Ausfällung.
	b)	4,6440	„	„	10,2940	„	
B.	a)	5,0675	$\dot{Na}\dddot{S}$	„	8,6920	„	
	b)	5,1107	„	„	8,7688	„	
C.	a)	4,3380	$\dot{Mg}\dddot{S}$	„	8,8318	„	
	b)	4,6625	„	„	9,4872	„	

Berechnet man aus B und C das Aequivalent des $BaCl+2\dot{H}$, so ergiebt sich aus B 121,80, aus C 122,12. Und legt man diese Zahlen zu Grunde bei Berechnung des Lithionatomgewichts aus den Zahlen in A, so ergiebt sich Folgendes:

$$A.\ a)\ \frac{3,8924+121,8}{8,6323}=54,92\ \dot{Li}\dddot{S};\ 54,92-48\,(\dddot{S}+O)=6,92\ \dot{Li}$$

$$A.\ a)\ \frac{4,6440+121,8}{10,2940}=54,95\ \text{„}\quad 54,95-48=6,93\,Li.$$

Aus dem Atomgewicht 122,12 für $BaCl+2\dot{H}$, aus C gewonnen, berechnet sich auf ähnliche Art das Atomgewicht des Lithiums = 7,07 und 7,09.

Man wird daher am besten das Atomgewicht des L = 7,0 setzen, welches sehr nahe mit dem früher aus dem Chlorlithium abgeleiteten 6,95 übereinstimmt.

3) *Ueber die Elektrolyse eines Gemisches von Alkohol und Salpetersäure*

machen J. Ch. d'Almeida und P. P. Dehérain (*Compt. rend. t. LI, p.* 214) folgende Mittheilung.

Ein elektrischer Strom, welcher durch ein Gemisch aus Alkohol und Salpetersäure geht, zersetzt nur die Säure, welche allein ein Leiter für Elektricität ist; die directen oder secundären Producte der Zersetzung reagiren aber auf den Alkohol.

3 Vol. gewöhnlicher Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure wurden in eine tubulirte und mit Vorlage versehene Retorte gebracht, in welche zwei Platinbleche den Strom von 5 grossen Bunsen'schen Elementen leiteten. Sobald die Verbindung hergestellt ist, entwickelt sich am negativen Pol eine grosse Menge Gas, während am positiven Pol kein Gas auftritt.

Der Sauerstoff, welcher sich entwickeln müsste, wird daher vollständig absorbirt, wenigstens während der ersten Stunden der Elektrolyse.

In die Vorlage geht eine ätherische Flüssigkeit über, in der die Verf. die Gegenwart von Aldehyd und Essigäther und vielleicht Ameisenäther nachgewiesen haben.

Der sich am negativen Pol entwickelnde Stickstoff reagirt gleichfalls auf den Alkohol.

Die in der Retorte zurückbleibende noch saure Flüssigkeit enthielt Ammoniak, gemengt mit einer gewissen Menge von zusammengesetzten Ammoniaken, die an ihrem Geruch und der Eigenschaft unter Kohlensäurebildung zu verbrennen erkannt wurden.

---

4) *Ueber den Oenanthsäureäther.*

Liebig und Pelouze haben bekanntlich im Weinfuselöl einen Aether entdeckt, welchen sie Oenanthäther nannten und von welchen man gewöhnlich annimmt, dass er den Weingeruch bedinge; sie gaben der Oenanthsäure die Formel $C_{14}H_{13}O_2, HO$.

Mulder hat diese Angaben bestätigt und Delffs stellte die Ansicht auf, dass die Oenanthsäure identisch sei mit der Pelargonsäure $C_{18}H_{18}O_4$.

Nach A. Fischer's (*Compt. rend. t. LI. p.* **105.**) in Fresenius Laboratorium angestellten Versuchen ist die Oenanthsäure ein Gemenge aus Capryl- und Caprinsäure. Fischer ist gegenwärtig damit beschäftigt, die übrigen flüssigen Säuren im Weintresteröl zu untersuchen.

---

5) *Ueber die Cyanuration des Baryums und die Bildung von Ammoniak*

aus dem Stickstoff der Luft haben Margueritte und de Sourdeval (*Compt. rend. t. L, p.* **1100**) Versuche im Grossen gemacht und daraus folgende Schlüsse gezogen.

1) Der Baryt verbindet sich bei Gegenwart von Kohle und atmosphärischer Luft geglüht, sehr leicht mit Kohlenstoff und Stickstoff, unter Bildung von Cyanbaryum.

2) Das Cyanbaryum zersetzt sich bei ungefähr 300° in einem Strom von Wasserdampf und entwickelt seinen ganzen Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak.

Diese zwei Reactionen wird die Industrie benutzen können zur Darstellung von Cyanbaryum, Cyankalium, Berlinerblau etc., von Ammoniak, Salpetersäure und von Nitraten.

---

6) *Umwandlung des flüssigen Theils mehrerer Fette in eine feste Masse.*

Diese Umwandlung bewirkt Cambacérès (*Compt. rend. t. L, p.* **1141**) zum Behuf der Kerzenfabrication, indem er die Fette während mehrerer Stunden in der Wärme mit Wasser zusammen bringt, das durch Salpetersäure angesäuert ist. Durch diese Einwirkung, verbunden mit der Verseifung und Destillation wird die Menge des flüssigen Theils der Fette sehr vermindert, welche selbst bei solchen, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt, die Menge der festen Substanz im natürlichen Zustand überwiegt.

XXVIII.
Beitrag zur Kenntniss der in Schweden vorkommenden Yttrotantal- und Yttroniob-Mineralien.

Von

Prof. **A. E. Nordenskjöld.**

(Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. 1860. No. 1.)

Schon im Jahre 1815 wurden die bei Ytterby*) vorkommenden Yttererde-haltigen Tantalmineralien von Berzelius untersucht. Sowohl auf Grund des äusseren Aussehens dieser Mineralien, sowie auch in Folge deren chemischen Zusammensetzung unterschied er 3 verschiedene Varietäten: „schwarzen", „gelben" und „dunkeln" Yttrotantalit; aber er scheint gleichwohl die Verschiedenheiten unter denselben nicht für so constant angesehen zu haben, dass man diese 3 Arten als 3 verschiedene Mineralspecies betrachten könne. Da eine chemische Untersuchung dieser seltenen Mineralien, wenn man zwei in H. Rose's Laboratorium ausgeführte Analysen, die eine von „gelbem Yttrotantalit" von Chandler, die andere von „schwarzem Yttrotantalit" von v. Peretz ausnimmt, ungeachtet der ausgedehnteren Kenntniss, die man in letzterer Zeit über diese Säuren, 1815 unter dem Namen Tantalsäure zusammengefasst, bekommen hat, nicht erneuert wurde, und da gleichzeitig vollständigere Angaben über die Krystallform der Yttrotantalite fehlen, so nahm ich mir vor, den besonders reichen Vorrath an Yttotantaliten, der sich im Mineraliencabinet des Reichsmuseums fand, zu durchsuchen, theils um möglicherweise einige bestimmbare Krystalle zu finden, theils um zu entscheiden, ob diese in chemischer Hinsicht getrennten Mineralien wirklich allmählich in einander verlaufende Uebergänge bildeten. Ich fand hierbei,

*) Ins Deutsche übersetzt: „ein Dorf was draussen liegt".
Anm. d. Uebersetzers.

dass wenigstens zwei in krystallographischer Hinsicht ganz ungleichartige Yttrotantal-Mineralin, nämlich ein rhombisches und ein tetragonales, bei Ytterby gefunden worden sind. Das rhombische Mineral, das Berzelius' schwarzem Yttrotantalit entspricht, enthält, wie schon die Untersuchungen in Rose's Laboratorium ergaben, wirklich Tantalsäure; das tetragonale dagegen oder Berzelius' dunkler Yttrotantalit enthält nicht Tantalsäure, sondern Niobsäure und stimmt mit dem Grönländischen Fergusonit überein.

Gleichzeitig, um zu entscheiden, auf welches von diesen in krystallographischer Hinsicht ganz und gar verschiedenen Mineralien die Analysen Berzelius' zurückzuführen seien, unterwarf ich die Yttrotantale von Ytterby einer chemischen Untersuchung und untersuchte auch eine Yttrotantalart, welche ich bei einem neuen (Mineral-) Steinbruch in der Nähe des alten Kårarfsbruches antraf. Dieses Mineral, welches dem Aeusseren nach einige Aehnlichkeit mit dem schwarzen Yttrotantalit von Ytterby hatte, zeigte doch bei näherer Untersuchung, dass es eine neue bis jetzt noch nicht beobachtete Verbindung von Tantalsäure mit Yttererde etc. sei, für welche ich mir den Namen *Hjelmit* vorzuschlagen erlaube.

Die in Schweden bis jetzt gefundenen näher untersuchten Verbindungen von Tantal oder Niobsäure mit Yttererde zerfallen, also in folgende 3 Arten:

I. Yttrotantalit.

Von diesem Mineral kommen zwei verschiedene ziemlich scharf von einander gesonderte Varietäten vor, nämlich eine schwarze krystallisirte und eine gelbe amorphe, dem schwarzen und gelben Yttrotantalit von Berzelius entsprechend.

Die schwarze krystallisirte Varietät ist bisher nur bei Ytterby gefunden worden und besteht gemäss*): I. einer

*) Der Vollständigkeit wegen führe ich auch hier die ältere früher veröffentlichten Analysen an. Berzelius sah den Wassergehalt der Yttrotantale als zufällig an und nahm ihn desshalb nicht bei der Angabe über die procentische Zusammensetzung des Mineral

Analyse von Berzelius (1815); II. einer Analyse in Rose's Laboratorium von v. Peretz ausgeführt; III. einer Analyse von mir, aus:

	I*).	II**).	III***).
Tantalsäure	53,91	55,40	56,56
Wolframsäure	7,80	0,57 (mit Sn)	3,87
Gadoliniterde	19,15	20,07	19,56
Kalkerde	5,91	7,13	4,27
Eisenoxydul	2,98	5,94	8,90
Uranoxydul	0,45	3,72	0,82
Talkerde	—	1,32	—
Kupferoxyd	—	0,38	Spur
Wasser	5,43	5,54	6,68
	95,63	100,07	100,66

Die gelbe, amorphe, hinwiederum undeutlich krystallisirte Varietät des Yttrotantalits von Ytterby ist wiederum von Berzelius (IV und V) und Chandler (VI) analysirt worden.

	IV†).	V†).	VI††).
Tantalsäure	57,34	56,74	57,27
Wolframsäure	0,99	1,19	1,85
Zinnoxyd	—	—	0,10
Gadoliniterde	28,40	23,74	18,64
Kalkerde	0,48	3,14	4,78
Eisenoxydul	0,99	2,34	4,82
Uranoxydul	6,08	2,97	5,10
Talkerde	—	—	0,75
Kupferoxyd	—	—	0,69
Wasser	4,64	4,64	6,00
	98,92	94,71	100,00

Die krystallisirte Varietät ist rein schwarz, ohne irgend welchen Stich ins Braune, schwach metallglänzend; die

---

auf. Alle Analysen sind hier auf das wasserhaltige Mineral reducirt. Ebenso wird des leichteren Vergleichens halber das Eisen und Uran überall als Oxydul angegeben.

*) *Afhandl. i Fys. Kemi och Miner. Del 4. Stockholm 1815.*

**) Pogg. Ann. LXXII, 155 (1847). Bei zwei anderen Versuchen erhielt Peretz den Wassergehalt zu 4,86 und 3,9.

***) Bei dieser ebenso wie bei den übrigen von mir angestellten Yttrotantal-Analysen, wurde das Mineral durch Glühen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen. Die so erhaltene unreine Tantalsäure wurde aufs Neue, erstens mit einer Mischung von Schwefel und kohlensaurem Natron, zweitens mit saurem schwefelsauren Kali geglüht. Die Yttererde wurde mit Oxalsäure und das Uranoxyd vermittelst kohlensauren Ammoniaks von Eisenoxyd getrennt.

†) *Afhandl. i Fys. Kemi och Miner. Del 4.*

††) Liebig und Kopp, Jahresbericht 1856.

amorphe aber ist braun, braungelb bis strohgelb, glas- bis fettglänzend. Das Pulver und der Strich der dunkeln Varietät grau, der von den lichteren weiss. Der Bruch kleinmuschlig bis körnig. Die Härte 5,0—5,5. Spec. Gew. = 5,4—5,9, nämlich:

Von schwarzem Yttrotantalit von Ytterby = 5,395. Berzelius.

Von schwarzem Yttrotantalit von Ytterby = 5,67. v. Peretz.

Von gelbem Yttrotantalit von Ytterby = 5,882. Ekeberg.

Von gelbem Yttrotantalit von Ytterby = 5,458. Chandler.

Von gelbem Yttrotantalit von Kårarfvet = 5,640. S. S. Chydenius.

Das spec. Gew. des geglühten schwarzen Yttrotantalits = 6,40 (v. Peretz), der geglühten gelben Varietät = 5,845 (Chandler), von der in Analyse III. erhaltenen Tantalsäure = 7,09.

Vor dem Löthrohr decrepitirt das Mineral schwach, giebt Wasser ab und wird an Farbe lichter. Ein Theil der Stücke von schwarzem Yttrotantalit wird hierbei dunkelbraun, ein anderer bis selbst strohgelb. Wird im Phosphorsalz nur träge zu einem mehr oder weniger deutlich von Eisen, Wolfram oder Mangan gefärbten Glase gelöst. Wird von Borax reichlich zu einem Glas gelöst, das leicht unklar und milchig wird. Zuweilen giebt es mit Soda Reaction auf Zinn. Löst sich nicht in Säuren (Berzelius).

Der schwarze Yttrotantalit kommt jederzeit krystallisirt vor. Die Krystalle sind gleichwohl so undeutlich und ihrer Sprödigkeit zu Folge so schwer von den anhängenden weit festeren Bergarten zu trennen, dass es mir nur mit grosser Schwierigkeit glückte, unter der grossen Anzahl Stufen, die mir zu Gebote standen, einige wenige bestimmbare Krystallindividuen auszusuchen. Sie werden nie von spiegelnden Flächen begrenzt und die grösseren Krystalle waren oft so schlecht ausgebildet und verbogen, dass die Winkel zwischen den Flächen, welche sie be-

grenzten, nicht einmal mit dem Contactgoniometer gemessen werden konnten. Nur einige wenige kleine mit ebenen aber matten Flächen begrenzte Krystalle konnten zur Bestimmung der Krystallwinkel angewandt werden. Hierzu wurde ein am Nachet'schen Mikroskop befestigtes Oculargoniometer angewendet.

Der Yttrotantalit krystallisirt im rhombischen System mit holoëdrisch ausgebildeten Formen. Die Krystalle bilden theils kurze scheinbare 6seitige Prismen (∞p, $\infty\breve{p}\infty$), theils durch eine stärkere Ausbildung von $\infty\breve{p}\infty$ entstanstandene Tafeln.

op (c)	∞p (m)
$\infty\breve{p}\infty$ (a)	$\infty\breve{p}\frac{1}{2}$ (o)
$\breve{p}\infty$ (b)	$\infty\breve{p}2$ (p)
$2\bar{p}\infty$ (s)	$\infty\breve{p}5$ (q)

sind die Formen, die beobachtet wurden. ∞p, op, $\infty\breve{p}\infty$ sind die am stärksten ausgebildeten Flächen (Fig. 1) und häufig begrenzen sie allein die Yttrotantalitkrystalle. Weniger oft kommen $\infty\breve{p}2$, $\infty\breve{p}5$ und $\infty\breve{p}\frac{1}{2}$ (Fig. 2) vor

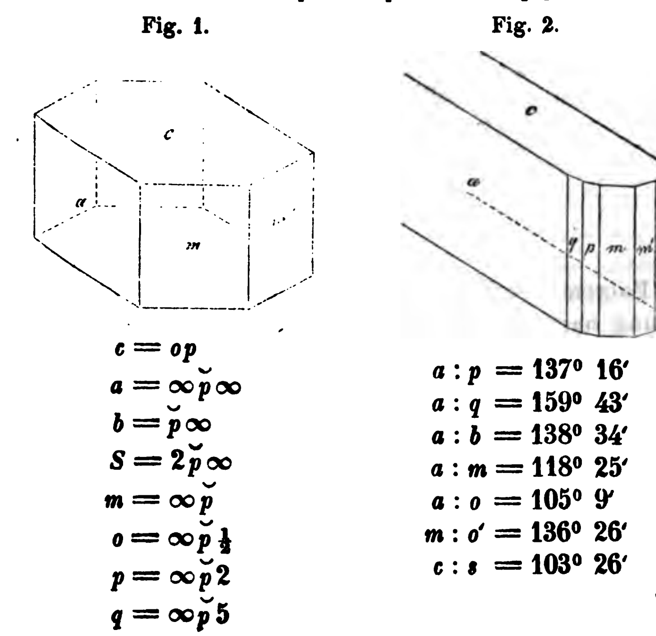


Fig. 1.

$c = op$
$a = \infty\breve{p}\infty$
$b = \breve{p}\infty$
$S = 2\breve{p}\infty$
$m = \infty p$
$o = \infty\breve{p}\frac{1}{2}$
$p = \infty\breve{p}2$
$q = \infty\breve{p}5$

Fig. 2.

$a : p = 137^{0}\ 16'$
$a : q = 159^{0}\ 43'$
$a : b = 138^{0}\ 34'$
$a : m = 118^{0}\ 25'$
$a : o = 105^{0}\ 9'$
$m : o' = 136^{0}\ 26'$
$c : s = 103^{0}\ 26'$

Fig. 3.

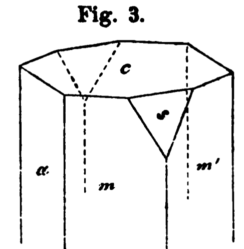
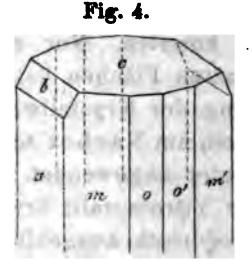


Fig. 4.



und noch seltner $\breve{p}\infty$ und $2\bar{p}\infty$ (Fig. 3 und 4). Spuren von verschiedenen Pyramidflächen, deren Bezeichnung mir aber nicht glückte näher zu bestimmen, kamen überdiess zuweilen vor.

Zwillingskrystalle habe ich nicht angetroffen, und nur ein äusserst undeutlicher Durchgang parallel mit $\infty\breve{p}\infty$ scheint sich vorzufinden.

$$a : b : c = 1 : 0{,}5412 : 1{,}1330.$$

	Berechnet.	Gemessen.
$a : p$	137° 16′	137° 8′
$a : q$	159° 43′	159° 42′
$a : b$	138° 34′	138° 34′
$a : m$	118° 25′	119° 6′
$a : o$	105° 9′	105° 7′
$m : o'$	136° 26′	136° 18′
$c : s$	103° 26′	101½—105°.

Folgende seltene und ihrer chemischen Zusammensetzung nach nur ganz unvollständig bekannte Mineralien dürften isomorph sein:

Yttrotantalit.

b : a : c = 1 : 1,8478 : 2,0934.

Polymignit.

c : a : b = 1 : 2,9010 : 2,0616 (G. Rose).

Polykras.

a : a : c = 1 : 2,9236 : 1,0641 (Th. Scheerer.)

Euxenit.

$b:a:c = 1:1{,}9626:2{,}0965$ (D. Forbes u. T. Dahl)*).

Eine genaue Vergleichung in der chemischen Zusammensetzung dieser Stoffe, zu denen vielleicht noch der Mengit und Aeschynit gerechnet werden kann, wäre von sehr grossem Interesse, aber ist für jetzt noch nicht möglich, theils in Folge der Unvollständigkeit der Analysen, theils in Folge der Unsicherheit, in der wir bezüglich des Atomgewichts für die in diesen Mineralien sich findenden seltenen Erdarten und Metallsäuren schweben. Ein flüchtiger Blick auf die Analysen, die uns zugänglich sind, zeigt jedoch, dass eine grosse Uebereinstimmung, auch in Bezug auf die chemische Zusammensetzung dieser Mineralien herrscht: so dass sie sowohl in krystallographischer als auch in chemischer Hinsicht eine ganz wohl übereinstimmende isomorphe Gruppe bilden. Ebenso wie bei dem Tantalit $\ddot{Ta}$ nicht allein durch $\ddot{Sn}$, sondern auch durch $\dddot{W}$ ersetzt wird, so wird auch in diesen Mineralien $\ddot{Ti}$, $\ddot{Nb}$, $\ddot{Ta}$ und $\ddot{Sn}$ durch $\dddot{Zr}$ und $\dddot{W}$ vertreten.

Von allen übrigen zu obenstehender isomorphen Gruppe gehörenden Mineralien unterscheidet sich der Yttrotantalit vollständig durch seinen Gehalt an Tantalsäure.

Mit Sicherheit ist bisher der Yttrotantalit nur zu Ytterby im Steinbruch bei Maxholm gefunden worden, woselbst er das am allgemeinsten vorkommende Yttrotantalmineral ausmacht. Der grössere Theil von den an verschiedenen Stellen in der Gegend von Fahlun gefundenen Yttrotantalmineralien dürfte ebenfalls zu dieser Art gehören.

II. Fergusonit.

Neben den gelben und schwarzen Yttrotantaliten kommt auch ein anderes yttrotantalartiges Mineral bei

---

*) Die von diesen Verf. mit $m\bar{p}\infty$ bezeichneten Formen sind hier gleich $\bar{p}\infty$ angenommen worden.

Ytterby vor, das man gewissermaassen, nach der Farbe zu urtheilen, als eine Uebergangsform zwischen diesen beiden Varietäten ansehen sollte, aber welches sich gleichwohl, sowohl in krystallographischer als auch chemischer Hinsicht als eine ganz und gar von dem Yttrotantalit unterschiedene, vorher nur auf Grönland gefundene Mineralspecies, nämlich Fergusonit gezeigt hat.

Nach: I. Einer Analyse von Berzelius*) einiger von Ekeberg erhaltener Stücke dieses seltsamen Körpers; II. einer Analyse von mir von einigen von Mag. Bahr erhaltenen besonders reinen Krystallfragmenten desselben Minerals besteht der Fergusonit von Ytterby aus:

	I.	II.
Niobsäure	48,86	46,33
Zinnhaltige Wolframsäure	2,44	2,85
Gadoliniterde	36,31	39,80
Kalkerde	3,07	3,15
Uranoxydul	1,01	1,12
Eisenoxydul	0,47	0,70
Wasser	5,71	6,44
	97,87	100,39

Die Säure aus dem Fergusonit von Ytterby gab mit Zink und Salzsäure der Flüssigkeit eine stark blaue Färbung. Das spec. Gew. ist = 4,89.

Wie diese ganz gut übereinstimmenden Analysen zeigen, unterscheidet sich oben angeführtes Mineral ganz und gar durch seine Zusammensetzung vom Yttrotantalit, aber stimmt dagegen, sowohl in Krystallform als auch in der Zusammensetzung mit dem schon seit lange bekannten Mineral, nämlich dem Fergusonit überein. Nach Weber, sowie auch nach einer von mir angestellten Untersuchung eines Stückchens Fergusonit von Grönland, welches sich in der von Berzelius hinterlassenen Mineraliensammlung befand, enthält diess Mineral nicht, wie oft angegeben wird, Tantal-, sondern Niobsäure, und dasselbe Verhalten herrscht auch bei dem noch streitigen Minerale Tyrit von Hampemyr.

---

*) *Afhandlingen i Fys. Kem. o. Miner. Del 4. p. 281.* Als Berzelius die Untersuchung anstellte, waren Tantal- und Niobsäure noch nicht unterschieden; desshalb giebt er an, dass das Mineral Tantalsäure enthalte.

Die Fergusonite von Ytterby krystallisirten im tetragonalen System, in Formen, die isomorph und analog ausgebildet sind mit denen des eigentlichen Fergusonits.

$$op\,(c) \qquad \tfrac{1}{2}(3p\tfrac{3}{2})(z)$$
$$p\,(s) \qquad \tfrac{1}{2}(\infty p\tfrac{3}{2}\,(p)$$

scheinen auch die Krystalle des Ytterby-Minerales zu begrenzen.

$$a : o = 1 : 1{,}2182.$$

	Gemessen.	Berechnet.
$s : s'$	$= 102\tfrac{1}{2}-106^0$.	$104^0\ 36'$.
$c : s$	$= 120^0\ 6'$.	$120^0\ 8'$.
$c : s'$	$= 120^0\ 12'$.	

Ein undeutlicher Durchgang oder vielleicht eher eine Absonderungsfläche wird mit *op* parallel angetroffen. Die Krystalle sind immer sehr undeutlich und bilden kurze, vierseitige Prismen oder verlängerte von *op* abgestumpfte Pyramiden.

Der Fergusonit von Ytterby ist von dunkelbrauner Farbe, schwach durcheinend an den Kanten, glas- bis fettglänzend. Die Härte 4,5—5,0. Der Bruch körnig bis flachmuschlig. Das spec. Gew. 4,89*).

Nur einige wenige Male scheint der Fergusonit bei Ytterby vorgekommen zu sein. Unter dem grossen Vorrath von Ytterby-Mineralien, die sich im mineralogischen Cabinet des Reichsmuseums aufbewahrt finden, traf ich nur einige wenige Stufen dieses Minerals an, aber dagegen glückte es J. F. Bahr im Herbst 1857 am Fundorte selbst verschiedene ganz hübsche Stücke einzusammeln. Oben mitgetheilte Untersuchung ist mit diesen mir von ihm gütigst mitgetheilten Material angestellt worden. „Kommt unter den schwarzen und gelben Yttrotantaliten in feinen Lamellen selten als Körner eingesprengt vor, welche nicht das geringste Zeichen eines Anschliessens aufweisen“ (Berzelius). In den von mir untersuchten Stufen war der Fergusonit immer, wenn auch undeutlich krystallisirt. Die Krystalle waren von Quarz und Ortho-

*) Das specifische Gewicht des Fergusonits von Grönland wird zu 5,8, die Härte zu 5,5—6,0 angegeben. Gemäss Hartwall's Analyse sollte das Mineral wasserfrei sein.

klas umgeben und wurden zusammen mit Krystallen von Xenotim, besonders längs der kleinen Glimmeradern, angetroffen. Zuweilen waren sie bis 15 Mm. lang und 6 Mm. dick.

Der Fergusonit von Ytterby ist das erste Niobsäure haltige Mineral, was in Schweden aufgefunden worden ist.

III. Hjelmit.

Eine Analyse dieses Minerals gab:

Tantalsäure	62,42
Zinnoxyd mit Wolframsäure	6,56
Kupferoxyd	0,10
Kalkerde	4,26
Gadoliniterde	5,19
Ceriterde	1,07
Uranoxydul	4,87
Eisenoxydul	8,06
Manganoxydul	3,32
Talkerde	0,26
Wasser	3,26
	99,37

Eine andere Probe ergab den Glühverlust 2,98 p.C. und ungefähr 68,00 p.C. Metallsäuren. Die nach Rose's Methode von Zinnoxyd und der Wolframsäure befreite Metallsäure hatte das spec. Gew. 6,771, ihr Natronsalz gab mit Zink, Schwefelsäure und Salzsäure eine kaum merkbare blaugraue Färbung. Die Metallsäure, die sich im Hjelmit findet, besteht somit wenigstens hauptsächlich aus Tantalsäure.

Dieses Mineral enthält ungefähr 68 p.C. Metallsäuren, der Yttrotantalit ungefähr 60 p.C. und der Fergusonit circa 50 p.C.

Ich konnte nur unbedeutende und zweideutige Spuren von Krystallisation am Hjelmit finden; eben so wenig konnte ich irgend welche Durchgangsfläche bemerken.

Die Farbe ist rein schwarz, ohne irgend welchen Stich ins Braune. Der Glanz metallartig. Der Bruch körnig. Die Härte 5,0. Das spec. Gew. 5,82. Das Pulver schwarzgrau.

Vor dem Löthrohr decrepitirt der Hjelmit und zerfällt, giebt Wasser ab, wird braun in der Oxydationsflamme, aber schmilzt nicht. Wird leicht von Phosphorsalz zu einem

blaugrünen Glas aufgelöst. Eben so leicht wird es von Borax zu einem klaren Glas gelöst, das unklar geflattert werden kann. Giebt, wenn es mit Soda auf Kohle reducirt wird, Metallflitter.

Den Hjelmit traf ich beim Sprengen in einem Pegmatitgranitgang in der Nähe des Kalkbruchs bei Kårarfshof, ungefähr ¼ Meile von der alten wohlbekannten Grube bei Kårarfvet an. Er bildet hier kleine Drusen, welche zusammen mit Pyrophysalit, Granat, Bergpech, kleinen Krystallen von Gadolinit u. a. m. in der aus Quarz, Orthoklas, Albit (oder Oligoklas) und Glimmer bestehenden Bergart eingesprengt sind. Der Pyrophysalit ist meistentheils zu einer talkartigen, blättrigen, nicht näher untersuchten Substanz umgeändert.

Während der letzten Zeit seines Lebens beschäftigte sich Prof. Mosander mit der Untersuchung der Metallsäuren, welche sich in den dem Yttrotantalit nahe verwandten Minerale Euxenit von Askerö in Norwegen finden. Diese Untersuchungen sind später von mir fortgesetzt worden, und obgleich sie bis jetzt noch nicht zu einigen vollkommen zufriedenstellenden Resultaten geführt haben, so dürfte doch eine kurze Berichterstattung über sie nicht allen Interesses entbehren.

Der Euxenit wird auch in grösseren Massen und ohne besonders fein pulverisirt zu sein, leicht durch die Behandlung mit warmer concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Wenn die hierbei gebildete weissgraue Masse in kaltem Wasser gelöst und die Lösung gekocht wird, so fallen die Metallsäuren, wie gewöhnlich, in Form eines weissen schweren Pulvers heraus. Wird die Fällung entweder unmittelbar oder nach vorausgegangener Lösung in Oxalsäure*) und Ausfällung mit Ammoniak, mit einer concen-

*) Titansäurehydrat sowie auch Titansäure, durch Kochen ausgefällt oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali erhalten, löst sich leicht in einer warmen Lösung von Oxalsäure zu einer meistentheils ganz und gar klaren Flüssigkeit. Ebenso verhalten sich die anderen mit Titansäure nahe verwandten Säuren.

trirten Lösung von Natronhydrat behandelt, so bleibt allerdings das meiste der Metallsäure ungelöst, aber ein kleiner Theil löst sich und krystallisirt theilweis beim Erkalten der Natronlösung als ein in feinen ganz netten Krystallnadeln anschiessendes Natronsalz heraus.

Dieses so erhaltene Salz enthält weder Titan- noch Wolframsäure, sondern eine niobartige Säure, welche aber gleichwohl in ihren Eigenschaften nicht vollständig mit den von H. Rose untersuchten Niob- oder Unterniobsäuren übereinzustimmen scheint. Das Natronsalz ist im Anfang durchscheinend, ungefärbt, aber nachdem es eine Weile an der Luft gestanden, milchweiss, und löst sich auch nach dem Trocknen bei 100° leicht in Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, die nicht einmal beim Kochen sich trübt. Nach dem Trocknen bei 100° verlor es durch Glühen 6,5 p.C. Wasser und 100 Th. des geglühten Salzes enthalten gemäss zweier Analysen:

	I.	II.
Metallsäure	80,0	79,8
Natron	20,0	20,2

Wird das Natronsalz mit Salzsäure versetzt, so fällt die Metallsäure heraus, aber löst sich aufs Neue, obgleich schwieriger, im Ueberschuss des Fällungsmittels. Aus der sauren Kochsalz haltigen Lösung kann die Metallsäure durch Ammoniak als ein äusserst voluminöses, weisses Hydrat niedergeschlagen werden, das beim Trocknen und Glühen sein Volumen bedeutend vermindert, und erwärmt, hübsch citrongelbe, kalt, theils knochenweisse, theils mehr oder weniger braune stark glänzende Klumpen bildet. Nachdem diese grob pulverisirt worden waren, wurde für dieselben bei zwei besonderen Versuchen ein spec. Gew. von

I. 4,149
II. 4,279

erhalten.

Beim Schmelzen mit dem 4—5fachen Gewicht kohlensauren Natrons, welches durch vorausgegangenes Glühen (bis das Gewicht constant erhalten wurde) von Wasser

befreit worden war, trieb diese Metallsäure 41—52,6 p.C. ihres Gewichts Kohlensäure aus.

Wird die Säure mit Chlorammonium vermischt und in einem wohlbedeckten Tiegel geglüht, oder wird sie allein im Ammoniakgas geglüht, so nimmt sie eine hochblaue, beim Erhitzen wiederum verschwindende Färbung an, ohne besonders in ihrem Gewicht verändert zu werden.

Auf gewöhnliche Weise mit Kohle gemischt und im Chlorgas geglüht, giebt diese Säure aus dem Euxenit ein festes brandgelbes Chlorid, welches sich verflüchtigt, ohne zu schmelzen und ohne Rückstand zu hinterlassen und bildet kleine, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Krystallnadeln. Irgend ein weisses weniger flüchtiges Sublimat konnte nicht bemerkt werden.

Die mit Salzsäure versetzte Kochsalzlösung giebt mit Kaliumeisencyanür einen braunen Niederschlag, dem Eisenoxydhydrat vollkommen gleichend. Mit Galläpfeltinctur wird eine eben solche Fällung erhalten, wiewohl ihre Farbe vielleicht etwas mehr ins Braunrothe sticht.

Basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen schmutzig-weissen Niederschlag.

Wird eine Lösung des fraglichen Natronsalzes mit Zink und Salzsäure versetzt, so bekommt die Flüssigkeit eine graublaue Färbung; mit Zink, Schwefelsäure und Salzsäure dagegen eine hochblaue Farbe, welche binnen wenigen Minuten dunkelolivengrün oder schwarz wird.

Diese schwarze Färbung wird abermals in weiss umgeändert, wenn die Flüssigkeit eine Zeit lang an der Luft steht.

Vor dem Löthrohr wird in der Reductionsflamme eine rauchfarbene, schwach ins Roth spielende Perle erhalten. Für sich allein wird die Säure im starken Reductionsfeuer ebenfalls schwarzgrau oder schwarz.

Werden die obenerwähnten Reactionen mit den von H. Rose für die Niobsäure angegebenen verglichen, so findet man, dass verschiedene von ihnen ganz bedeutend von einander abweichen. Die oben beschriebene Säure aus dem Euxenit unterscheidet sich nämlich von der Niobsäure (das will sagen von der früher sogenannten Pelopsäure)

durch das spec. Gew. (das der Pelopsäure = 5,49—6,72); durch die schliesslich schwarze Färbung der Flüssigkeit, welche das Natronsalz der Säure aus dem Euxenit mit Salzsäure, Schwefelsäure und Zink giebt; durch die wenigstens theilweise Löslichkeit des Natronsalzes in Natronhydrat*); durch die Farbe des Niederschlages, der mit Galläpfelinfusion erhalten wird; durch die krystallinische Structur des Chlorids und durch das Verhalten beim Erwärmen (Pelopchlorid schmilzt, ehe es sich verflüchtigt und soll unkrystallinisch sein). Von der Unterniobsäure (das will sagen von der früheren Niobsäure) dagegen unterscheidet sich die Säure aus dem Euxenit durch die Löslichkeit des Natronsalzes im Ueberschuss von Natronhydrat; durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr (Unterniobsäure giebt in der Reductionsflamme mit Phosphorsalz nicht eine rauchfarbige, sondern eine blaugraue Perle); durch die Farbe des Niederschlags, der mit Galläpfelinfusion und Kaliumeisencyanür erhalten wird; durch die Farbe des Chlorids (Niobchlorid ist weiss) u. s. w.

---

*) Das Natronsalz der Säure aus dem Euxenit löst sich nie vollständig, aber dennoch ganz bedeutend in Natronhydrat und kohlensaurem Natron. Die Säuren aus dem gewöhnlichen Rutil oder Columbit (von Middletown) geben dagegen kaum die geringste Spur von Metallsäuren weder an einen Ueberschuss von Natronhydrat noch von kohlensaurem Natron ab. Diese Verschiedenheit erkennt man leicht, wenn die Hydrate der fraglichen Säuren mit Natronlösung gekocht werden, oder wenn man die Lösung der Säuren in Oxalsäure oder Salzsäure in eine Lösung derselben Substanzen hineintröpfeln lässt, oder wenn die Säuren mit kaustischem oder kohlensauren Natron geschmolzen und dann mit Wasser behandelt werden. In allen diesen Fällen nimmt nämlich die Lösung von Natron oder kohlensaurem Natron ganz bedeutende Mengen Säure aus dem Euxenit auf, dagegen fast gar nichts oder nur kaum merkbare Spuren von den Säuren aus dem Rutil und Niobit.

XXIX.

Versuch, krystallisirte Thorerde und Tantalsäure darzustellen.

Von

Prof. A. E. Nordenskjöld u. J. J. Chydenius.

(Öfversigt of Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. 1860. No. 3.)

Die zu diesem Versuch angewandte Throerde war aus Orangit so dargestellt worden, dass das Mineral mit Salzsäure zersetzt, die Kieselsäure abgeschieden und mit kaustischem Ammoniak alle dadurch fällbaren Stoffe ausgefällt wurden. Der Ammoniakniederschlag wurde hierauf in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit einer beim Kochen gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali versetzt.

Das hierdurch ausgefällte Doppelsalz von schwefelsaurer Kali-Thorerde wurde mit schwefelsaurer Kalilösung ausgewaschen, in Wasser aufgelöst und die Thorerde mit Ammoniak gefällt und gewaschen. Da es doch aber noch möglich sein konnte, dass der Niederschlag etwas Kali enthielte und ein Theil der Thorerde ein basisches Salz bildete, so wurde er in Salpetersäure aufgelöst, die Thorerde mit Ammoniak abermals ausgefällt, gewaschen und geglüht. Sie war da von schwach gelblicher Farbe und hatte ein spec. Gew. von 9,08.

Die Tantalsäure dagegen war auf gewöhnliche Weise aus dem Hjelmit von Neu-Kårarfvet dargestellt. Sie war durch Glühen mit einer Mischung von Schwefel und kohlensaurem Natron von Wolframsäure und Zinnoxyd befreit worden.

Die Krystallisationsversuche wurden auf die Weise angestellt, wie es Ebelmen für dergleichen Untersuchungen angiebt, so dass eine Portion von 2,24 Grm. Thorerde mit dem 4fachen Gewicht verglasten Borax und eine andere Portion von 1,34 Grm. mit seinem doppelten Gewicht geschmolzener Borsäure gemischt wurde. Die Tantalsäure

wurde in 2 gesonderten Portionen zu 1,5 und zu 3,00 Grm. mit ihrem 4fachen Gewicht geschmolzenen Phosphorsalzes gemischt.

Die Thorerdemischungen wurden in flache Platinschalen und die Tantalsäuremischungen in kleine Platintiegel gebracht; die Platingefässe wurden, mit Talkerde umgeben, in unglasirte Porcellanschalen gesetzt und diese wieder in gewöhnliche Thonkapseln, wie sie in Porcellanfabriken benutzt werden.

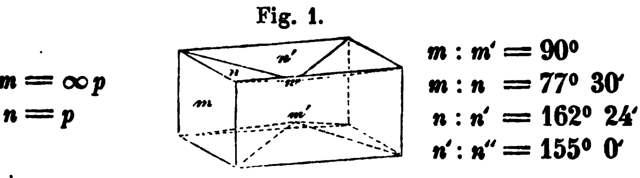
Alles wurde nun in einen der Porcellanöfen zu Röhrstrand (Fayancefabrik) eingesetzt und verblieb daselbst unter dem Verlauf eines Brandes. Die stärkste Hitze in einem solchen Ofen dauert ungefähr 48 Stunden und das Abkühlen geschieht sehr langsam.

Nur der Theil der Thorerde, der mit Borax geschmolzen war, gab Krystalle. Im Boraxglas konnte man 2 Lagen unterscheiden, nämlich obenauf ein durchscheinendes Glas und am Boden der Schale eine undurchsichtige weisse Masse. Etwas grössere, braungefärbte Krystalle waren hier und da in dem klaren Boraxglas eingesprengt und solche hatten sich auch an den Wandungen der Schale abgesetzt. Als die Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde, blieben die braunen Krystalle ebenso wie der weisse Bodensatz ungelöst, welcher letztere ein schweres hartes Pulver bildete, von welchem bei starker Vergrösserung sich zeigte, dass es aus lauter Krystallen bestand, ganz und gar von gleicher Beschaffenheit mit den grösseren mit blossen Augen unterscheidbaren braunen. Eine bedeutende Menge Thorerde, die beim Abkühlen aus dem Borax nicht herauskrystallisirt war, befand sich nun auch in der Salzsäure gelöst.

Die Krystalle, die sich an den Wandungen der Platinschale angesetzt hatten, wurden nur von Hexaëderflächen begrenzt und bilden vermuthlich vierseitige von basischen Endflächen abgestumpfte Prismen. Die freien Krystalle dagegen hatten das in Fig. 1 abgebildete Aussehen. Die Prismen waren hier nicht von basischen Endflächen abgestumpft, sondern von einer, gewöhnlich wenigstens nach einwärts gehenden, stumpfen, vierseitigen Pyramide, und

die Krystalle glichen auf diese Art den gewöhnlichen hohlen Bildungen des Kochsalzes. Bei den Krystallen der

Fig. 1.



Krystallisirte Thorerde.

Thorerde wurden diese einwärts gekehrten Pyramiden aber nur an 2 einander gegenüberstehenden Seiten angetroffen und diese Pyramiden waren auch allzu stumpf, um auf das reguläre System zurückgeführt werden zu können.

Auch durch irgend welche Zwillingsbildung scheinen diese Krystalle nicht entstanden zu sein, denn wir konnten bei keinem der einfachen Krystalle, die wir untersuchten andere einspringende Winkel bemerken, als die, welche von der fraglichen Pyramide herrührten. Man darf desshalb annehmen, dass sie zum tetragonalen System gehören, obgleich die Pyramidflächen, durch ein Verhalten, das ganz analog beim Kochsalz stattfindet, nicht hervorstehend, sondern nach Innen gerichtet sind. Irgend welche andere Flächen als $\infty p (m)$ und $p (n)$ konnten an diesen Krystallen nicht bemerkt werden. Die eingeschlossene Pyramidenfläche bildete mit den Prismenflächen einen Winkel von $77^0\ 30'$ *).

Die Neigung zwischen der einschliessenden Pyramide und dem Prisma würde also $102^0\ 30'$ sein.

Dieser Winkel führt zum Axenverhältniss

$$a : c = 1 : 0{,}1568,$$

welches Axenverhältniss wiederum ergiebt:

$$n : n' = 162^0\ 24'$$
$$n : n'' = 155^0\ 0'$$
$$m : n = 102^0\ 30'$$

*) Sowohl die Winkel bei der Thorerde als Tantalsäure wurden mittelst des am Nachet'schen Mikroskop befestigten Oculargoniometer gemessen. Sie sind also approximative.

Die Thorerdekrystalle sind oft so regelmässig wie das vollkommenste Krystallmodell ausgebildet. Zuweilen sind sie jedoch zu platten Parallelepipeden oder Tafeln ausgebildet. Durchkreuzungszwillingskrystalle kommen oft vor, doch war es nicht möglich, das Gesetz derselben zu bestimmen.

Diese Art, die Krystalle der Thorerde zu betrachten, gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass die Thorerde, wenn diese Annahme richtig ist, isomorph mit Zinnoxyd und Titansäure (Rutil) wird, ebenfalls, wenn G. Rose's Anschauungsweise von Zirkon und Zirkonerde richtig ist, auch noch mit Zirkonerde.

Es verhält sich bei diesen Stoffen:

Zinnoxyd	$a : \frac{1}{4}c = 1 : 0{,}1679$;	$\infty p : \frac{1}{4}p$	103° 21'.
Rutil	$a : \frac{1}{4}c = 1 : 0{,}1610$;	$\infty p : \frac{1}{4}p$	102° 50'.
Zirkon	$a : \frac{1}{4}c = 1 : 0{,}1601$;	$\infty p : \frac{1}{4}p$	102° 46'.
Thorerde	$a : c = 1 : 0{,}1568$;	$\infty p : p$	102° 30'.

Die bei der Thorerde vorkommende Pyramidenfläche, $\frac{1}{4}p$, findet man auch bei den Krystallen des Zinnoxydes von Pitkäranta.

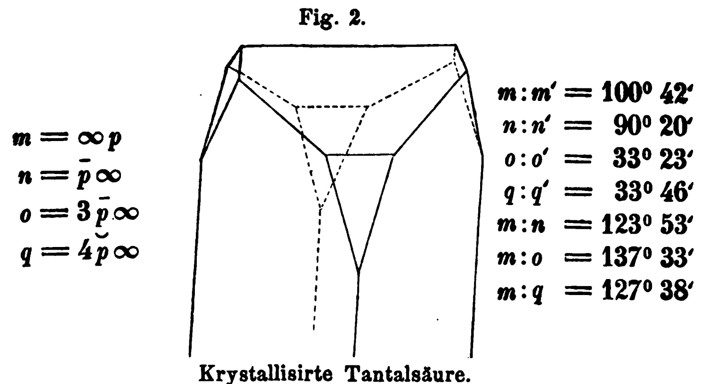
Wenn diese Annahme in Bezug auf die Krystallform richtig, so darf die Thorerde nicht als $\dddot{\bar{\mathrm{T}}\mathrm{h}}$ oder $\dot{\mathrm{T}}\mathrm{h}$ zusammengesetzt betrachtet werden, sondern als $\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{h}$. Das spec. Gew. der Thorerdekrystalle, wie sie oben beschrieben, wurde zufolge zweier Bestimmungen zu 9,21 und 9,20 gefunden.

Nachdem sie pulverisirt worden waren, lösten sie sich nur träge in Schwefelsäure. Als 0,4642 Grm. mit Schwefelsäure behandelt wurden, lösten sich nur 0,2757 Grm. und mit Ammoniak wurde ein Niederschlag von Thorerde erhalten, der 0,2760 wog. Demzufolge bestehen die Krystalle aus reiner Thorerde.

Die geschmolzene Mischung von Tantalsäure und Phosphorsäure bildete ebenfalls 2 verschiedene Lager, nämlich ein oberes durchscheinendes und ein weisses undurchsichtiges am Boden der Tiegel. Mit dem Auge unterscheidbare Krystalle konnten nicht bemerkt werden. Als das Phosphorsalzglas mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde, bildete die ganze Masse ein steifes Gelée.

Als nun mehr Wasser zugesetzt und alles tüchtig umgerührt wurde, sonderte sich jedoch leicht ein schweres, bei starker Vergrösserung krystallinisches Pulver und einige grössere, ebenfalls sehr schwere Krystallnadeln ab, welche leicht durch Schlämmen von dem äusserst gelatinösen, durch die Salzsäure vom Phosphorsalz abgeschiedenen Tantalsäurehydrat befreit werden konnten. Diese Krystalle besassen deutlich ein sehr hohes spec. Gew., jedoch war nicht hinlänglich Substanz zum Bestimmen desselben vorhanden. Sie lösten sich nicht in Säure und verhielten sich vor dem Löthrohr ganz wie Tantalsäure, lösten sich im Phosphorsalz zu einer sowohl in der Oxydations- als Reductionsflamme klaren und ungefärbten Perle und gaben mit Borax ein Glas, das leicht unklar geflattert werden konnte. Ungeachtet dessen, dass aus Mangel an Material, eine vollständige Untersuchung nicht vorgenommen werden konnte, dürfte man dennoch, theils zu Folge der Art und Weise wie sie sich bildeten, theils der oben angeführten Reactionen wegen, sie, als aus reiner Tantalsäure bestehend, ansehen können.

Fig. 2.



Krystallisirte Tantalsäure.

Die Krystalle Fig. 2 bildeten durchsichtige, ungefärbte, rhombische Prismen ($\infty p = m$), welche durch eine mit der längeren Diagonale parallele Domafläche ($\bar{p}\infty = n$) abgestumpft waren.

$3\bar{p}\infty\,(o)$ und $4\breve{p}\infty\,(q)$ kamen überdiess noch vor, obgleich weniger stark ausgebildet.

$$a : b : c = 1 : 0{,}8288 : 0{,}8239.$$

	Gemessen.	Berechnet.
$m : m'$	100° 42′	100° 42′.
α	122° 23′	122° 23′.
β	154°	152° 17′.
γ	156°	158° 29′.
$n : n'$	—	90° 20′.
$o : o'$	—	146° 37′.
$q : q'$	—	156° 14′.

Zwillingskrystalle kommen, wie es scheint, auch zuweilen in zwei verschiedenen Arten vor, nämlich theils mit p, theils mit $2p$ als Zwillingsfläche und ∞p als gemeinschaftliche Fläche.

Wenn die Tantalsäure stöchiometrisch gleich mit der Titansäure zusammengesetzt betrachtet wird, so könnte man vermuthen, dass die erwähnten Krystalle mit der rhombischen Form der Titansäure, dem Brookit, isomorph wären. Dieses scheint jedoch nicht der Fall zu sein.

Aus den von Miller angegebenen Winkeln kann man folgendes Axenverhältniss für den Brookit berechnen:

$$a : b : c = 1 \quad : 0{,}8416 : 0{,}9422$$
$$= 1{,}1882 : 1 \quad : 1{,}1195$$
$$= 1{,}0614 : 0{,}8932 : 1$$

Diese Axenwerthe scheinen in keinem einfachen Verhältniss mit den oben angegebenen Axen für die Tantalsäure zu stehen.

XXX.
Ueber die Unterniobsäure.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Juni 1860.)

Die Unterniobsäure hat ungeachtet ihres geringen Sauerstoffgehaltes sehr viele Aehnlichkeit mit der Niobsäure, so dass es schwer ist, sie schnell sicher von derselben zu unterscheiden. Im ganzen Gebiete der Chemie

ist kein zweites Beispiel bekannt, dass zwei Säuren desselben Radicals mit so ähnlichen Eigenschaften, ihrer atomistischen Zusammensetzung nach, zu zwei ganz verschiedenen Classen von Säuren gehören. Es ist ferner ganz ungewöhnlich, dass beide Säuren bei dem Verhalten gegen die meisten Reagentien ihre Zusammensetzung behalten, und dass dadurch nicht die eine in die andere verwandelt werden kann. Die Unterniobsäure kann durch keine Art der Oxydation zu Niobsäure oxydirt werden, und nur durch sehr wenige reducirende Mittel kann man die Niobsäure, aber nur sehr unvollständig, in Unterniobsäure verwandeln.

Die Methoden, um die Unterniobsäure darzustellen, sind folgende:

1) Die Zersetzung des Unterniobchlorids vermittelst Wassers.

2) Die Unterniobsäure ist in den Columbiten von Bodenmais in Bayern und in denen von Nordamerika, so wie auch noch in mehreren Mineralien, namentlich in dem Samarskit, Euxenit, Fergusonit, Tyrit und anderen enthalten. Die Säure kann aus diesen unmittelbar durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten werden, aber nur in den Columbiten von Bayern und von Nordamerika ist sie als alleiniger elektro-negativer Bestandtheil mit Basen (Manganoxydul und Eisenoxydul) enthalten; in den anderen Mineralien finden sich neben der Unterniobsäure noch andere Säuren oder Oxyde, welche als Säuren gegen die Basen auftreten. In dem Samarskit ist noch Uranoxyd, im Euxenit Titansäure, im Fergusonit Zirkonsäure und im Tyrit Uranoxyd (doch in weit geringerer Menge als im Samarskit) enthalten; ausserdem finden sich in allen diesen Mineralien oft sehr bedeutende Mengen von Yttererde und von den Oxyden des Cers. Die Unterniobsäure ist aus diesen Mineralien daher etwas schwerer rein darzustellen, als aus den Columbiten und diess ist der Grund, wesshalb in neuerer Zeit man bisweilen eine Unterniobsäure aus diesen Mineralien, welche nicht vollkommen *gereinigt* worden war, für eine eigen-

thümliche Säure und für das Oxyd eines eigenthümlichen Metalls gehalten hat.

3) Während es nicht glückt, die Unterniobsäure unmittelbar durch Oxydation in Niobsäure zu verwandeln kann letztere aber nur sehr unvollständig, durch reducirende Mittel in Unterniobsäure verwandelt werden. Das wirksamste Mittel in dieser Hinsicht ist das saure schwefelsaure Ammoniak. Schmelzt man mit diesem Salze die Niobsäure anhaltend und lange, so verwandelt sie sich zum Theil in Unterniobsäure. Aber durch längeres Schmelzen kann nur etwas mehr als ein Drittel der Niobsäure in Unterniobsäure verwandelt werden. Es ist nur die reducirende Wirkung des Ammoniaks, welche diesen Erfolg hervorbringt; durch noch so langes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali kann keine Zersetzung der Niobsäure bewirkt werden. Andere ammoniakalische Salze äussern eine noch schwächere reducirende Einwirkung auf die Niobsäure. Kohlensaures Ammoniak ist ohne Wirkung auf dieselbe, durch Glühen mit oxalsaurem Ammoniak und mit Chlorammonium findet zwar eine Gewichtsverminderung der Niobsäure statt, und diese kann bei Anwendung von Chlorammonium sogar bedeutender sein, als die durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak hervorgebrachte, aber dieselbe rührt zum Theil (aber nur zum geringeren Theil) von einer Verflüchtigung der Niobsäure als Niobchlorid her. — Schwefelammonium ist ohne reducirende Wirkung auf Niobsäure.

Durch Schmelzen mit Cyankalium wird nur ein ungewisser Erfolg hervorgebracht. Durch die stärkste Weissglühhitze erleidet aber die Niobsäure keine Gewichtsverminderung, wird also nicht im mindesten dadurch in Unterniobsäure verwandelt, eben so wenig wie diese durch Glühen in Niobsäure verwandelt werden kann. Nur wenn beide Säuren mit reducirenden Gasarten beim Glühen in Berührung kommen, können kleine Gewichtsverminderungen stattfinden.

Sowohl die Unterniobsäure als auch die Niobsäure werden bei Rothglühhitze durch Einwirkung von Wasserstoffgas grauschwarz, jedoch erstere stärker als letztere.

Aber beide erleiden auch bei noch höheren Temperaturen dadurch nur einen sehr unbedeutenden Gewichtsverlust, der nicht ein Procent beträgt. Es scheint, dass bei der Einwirkung des Wasserstoffgases sich nur die äusserste Oberfläche der beiden Säuren in Niob verwandelt, dass aber dasselbe die übrige Säure so vollkommen gegen die fernere Einwirkung des Wasserstoffgases schützt, dass dann keine fernere Reaction mehr stattfindet. Bei diesen Versuchen können auch nur zweideutige Spuren von erzeugtem Wasser wahrgenommen werden. Uebrigens rührt die Schwärzung der beiden Säuren zum Theil von den geringen Mengen von fremden Beimengungen des Wasserstoffgases her, denn als dasselbe durch eine Kalihydratlösung und durch eine Lösung von Quecksilberchlorid geleitet wurde, war die Veränderung in der Farbe der beiden Säuren eine bei weitem geringere.

Durch diese, wenn auch nur im höchsten Grade unvollständige Reduction der beiden Säuren des Niobs durch Wasserstoffgas und durch andere reducirende Gasarten, unterscheiden sich beide Säuren wesentlich von der Tantalsäure. Man kann diess benutzen, um mit leichter Mühe die Säuren schnell von einander zu unterscheiden. Bringt man eine kleine Menge von diesen Säuren in einem kleinen Platintiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, aber so, dass die Alkoholflamme den Tiegel von allen Seiten umgiebt und über demselben noch hervorragt, und dass die nicht verbrannten Gase der Flamme den Tiegel ganz umgeben, die atmosphärische Luft aber nicht in denselben dringen kann, so werden die Säuren des Niobs auf der Oberfläche grau, aber sogleich gelblich (und beim Erkalten weiss), wenn man ein kaltes Platinblech an den Rand des Tiegels legt, wodurch atmosphärische Luft hinzutreten und Oxydation bewirken kann. Tantalsäure hingegen zeigt diese Erscheinung nicht, oder in einem so ausserordentlich geringen Maasse, dass man sie nur bei der grössten Aufmerksamkeit beobachten kann. Man kann diesen Versuch nicht gut über den gewöhnlichen Gaslampen anstellen, in denen das Gas mit atmosphärischer Luft gemengt ist.

Auch durch andere reducirende Gasarten, wie durch Schweflichtsäuregas, wenn dasselbe bei Rothglühhitze über Niobsäure geleitet wurde, gelang es nicht, dieselbe in Unterniobsäure zu verwandeln.

Ebensowenig gelangen aber auch die Versuche, die Unterniobsäure durch oxydirende Mittel zu Niobsäure zu oxydiren. Der einzige Weg, die Unterniobsäure in Niobsäure und letztere wiederum in Unterniobsäure zu verwandeln, bleibt also nur der, die Säuren mit Kohle zu mengen, und das Gemenge mit Chlorgas zu behandeln. Dann hat man es in seiner Gewalt, Niobchlorid oder Unterniobchlorid darzustellen und durch Zersetzung vermittelst Wassers die den beiden Chloriden entsprechenden Säuren zu erhalten.

Durch reducirende Mittel wird im Allgemeinen die Unterniobsäure schneller, wenn auch nur theilweise, reducirt, als die Niobsäure.

Wird die Lösung eines unterniobsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit beiden versetzt, und legt man dann metallisches *Zink* hinein, so zeigen sich im Ganzen ähnliche Erscheinungen, wie bei Anwendung von niobsaurem Alkali. Aber immer erfolgt unter sonst gleichen Umständen die blaue Farbe bei der Unterniobsäure weit früher, als bei der Niobsäure. Im Allgemeinen erhält man eine reinere blaue Farbe vermittelst Zinks durch die Unterniobsäure, als durch die Niobsäure. Man erhält die blaue Farbe am schnellsten, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von unterniobsaurem Natron mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, dann verdünnte Schwefelsäure und das Zink hinzufügt. Durch verdünnte Schwefelsäure allein wird die blaue Farbe später hervorgerufen, aber sie ist reiner blau.

Ich hoffte sicherer die blaue Modification der Unterniobsäure zu erhalten, wenn ich die Lösung des neutralen Natronsalzes der Wirkung der elektrischen Säule aussetzte. Es wurde eine ziemlich starke Grove'sche Säule von sechs Elementen angewandt. Die Lösung des neutralen unterniobsauren Natrons, welche das Lakmuspapier bläut, wurde sowohl mit dem positiven als auch mit dem nega-

tiven Pole, welche beide aus Platinblech bestanden, in Berührung gebracht; beide Pole wurden auf die bekannte Weise durch einen Thoncylinder getrennt. Es schied sich am positiven Pol sogleich dicke breiartige Unterniobsäure aus, und die Lösung wurde schwach sauer, ein Beweis, dass ein saures Salz der Unterniobsäure eine, wenn auch sehr geringe Löslichkeit in Wasser haben muss. Die Flüssigkeit am negativen Pol wurde stark alkalisch, und das Platinblech des Pols wurde blau und schwarz von reducirtem Niob. Die Menge desselben war indessen sehr gering, und der Versuch musste unterbrochen werden, weil die Strömung nach dem negativen Pole so stark war, wie ich sie bei der Zersetzung keines anderen Salzes vermittelst der Säule wahrgenommen hatte. Denn die am positiven Pole ausgeschiedene Säure wurde endlich fast trocken, und alle Flüssigkeit ging in das Gefäss des negativen Pols. Die alkalische Flüssigkeit dieses Pols gab mit Chlorwasserstoffsäure und mit verdünnter Schwefelsäure starke Niederschläge von weisser und nicht, wie ich vermuthet hatte, von bräunlicher Farbe.

Die Unterniobsäure, sie mag aus dem Chloride durch Zersetzung vermittelst Wassers dargestellt, oder mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen worden sein, hat eine weisse Farbe. Während des Erhitzens ist sie gelb und zwar im Allgemeinen stärker gelb, als die erhitzte Niobsäure. Indessen ist nicht immer die Farbe der erhitzten Unterniobsäure von gleich gelber Farbe; manchmal ist sie heller, manchmal dunkler, was von der verschiedenen Dichtigkeit abhängt, welche diese Säure wie die Tantal- und die Niobsäure annehmen kann. — Wenn die Unterniobsäure durch Ammoniak gefällt worden ist, so bildet sie nach dem Glühen zusammenhängende Stücke von starkem Glanze, welche Aehnlichkeit mit der durch Ammoniak gefällten und geglühten Titansäure haben.

Das Verhalten der Unterniobsäure gegen Alkalien und Säuren ist dem der Tantalsäure und der Niobsäure so ähnlich, dass es schwer hält, sich davon zu überzeugen, dass sie mit beiden nicht dieselbe atomistische Zusammen-

setzung theilt. Hinsichtlich des Verhaltens der drei Säuren gegen die meisten Reagentien zeigte es sich, dass die Niobsäure auf eine ähnliche Weise in der Mitte zwischen Tantalsäure und Unterniobsäure steht, wie die Strontianerde zwischen der Baryterde und der Kalkerde.

Aus den Lösungen der unterniobsauren Alkalien kann die Säure gänzlich durch verdünnte *Schwefelsäure* gefällt werden, besonders durch Erhitzen, und unterscheidet sich wie die Niobsäure in dieser Hinsicht etwas von der Tantalsäure, von welcher sehr geringe Spuren aufgelöst bleiben können. Nicht geglühte Unterniobsäure kann durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst werden. Durch Zusetzen von vielem Wasser erhält man anfangs eine klare Lösung, die aber nach sehr kurzer Zeit, schneller durch Kochen, die Unterniobsäure vollständig absetzt.

Sind die unterniobsauren Salze nicht geglüht worden, so kann es, wenn sie im Wasser unlöslich sind, gelingen, sie durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure zu zersetzen; aber weit leichter und sicherer zersetzt man diese Salze durchs Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali oder mit saurem schwefelsauren Ammoniak. Die geglühten unterniobsauren Salze müssen nur durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zerlegt werden. Durch *Chlorwasserstoffsäure* wird die Unterniobsäure aus ihren alkalischen Lösungen vollständig gefällt, die Lösungen mögen verdünnt oder concentrirt angewendet werden. Auch bei einem Uebermaasse von Chlorwasserstoffsäure enthält die filtrirte Lösung keine Unterniobsäure. Selbst durch ein nicht zu langes Kochen wird in diesem Falle keine Unterniobsäure aufgelöst.

Wenn indessen eine concentrirte Lösung eines unterniobsauren Alkalis mit einem Uebermaass von concentrirter Chlorwasserstoffsäure sehr lange gekocht worden ist, so ist in der filtrirten Flüssigkeit Unterniobsäure enthalten. — Wenn man unterniobsaures Natron fein reibt, dasselbe längere Zeit mit starker Chlorwasserstoffsäure kocht und dann Wasser hinzufügt, so löst sich viel Unterniobsäure auf. Giesst man die Lösung vom Ungelösten ab, kocht diess wiederum mit Chlorwasserstoffsäure und be-

handelt das Ganze mit Wasser, so kann man es endlich dahin bringen, die Unterniobsäure gänzlich aufzulösen. Wenn man das nicht geglühte unterniobsaure Natron mit vieler aber nicht zu starker Chlorwasserstoffsäure lange kocht, so kann man eine sehr trübe Lösung erhalten, die aber vollständig klar durch hinzugefügtes Wasser wird. Setzt man indessen noch viel Wasser hinzu und kocht das Ganze, so kann man die Unterniobsäure wiederum fällen, und zwar vollständig.

Fügt man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung der Unterniobsäure *Ammoniak*, so entsteht schon ein Niederschlag, ehe die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt ist. Nach Uebersättigung erhält man einen voluminösen Niederschlag, und alle Unterniobsäure wird dadurch gefällt.

Wird zu der Lösung eines unterniobsauren Alkalis *Salpetersäure* gesetzt, so erhält man bei gewöhnlicher Temperatur einen starken Niederschlag, der durch Kochen auch nach einem Zusatze von Wasser sich nicht löst.

Durch *Phosphorsäure* erhält man in concentrirten Lösungen des unterniobsauren Natrons einen Niederschlag, in verdünnteren indessen nicht. *Arseniksäure* bewirkt darin keine Fällung, ebensowenig *Oxalsäure* und saures oxalsaures Kali, doch erfolgt durch letzteres nach langem Stehen eine geringe Fällung. Auch *Weinsteinsäure*, *Traubensäure* und *Citronensäure* können keine Niederschläge in den Lösungen der unterniobsauren Alkalien hervorbringen. *Essigsäure* hingegen erzeugt darin einen starken Niederschlag.

Verdünnte *Cyanwasserstoffsäure* erzeugt in der Lösung des unterniobsauren Natrons sogleich einen starken Niederschlag. Es unterscheidet sich durch dieses Verhalten gegen Cyanwasserstoffsäure die Unterniobsäure sowohl von der Niobsäure als auch von der Tantalsäure.

Lösungen von *Gallusgerbsäure* und von *Gallussäure*, als auch *Gallustinctur* verändern zwar die Lösung des unterniobsauren Natrons nicht, werden sie aber durch Chlorwasserstoffsäure oder durch verdünnte Schwefelsäure sauer gemacht, so entsteht ein oranienrother Niederschlag, der aber dunkler ist, als der, welcher unter ähnlichen Ver-

hältnissen durch Niobsäure hervorgebracht worden ist. Hat man zu der Lösung des unterniobsauren Natrons Weinsteinsäure hinzugefügt, so wird durch die genannten Reagentien der oranienrothe Niederschlag nicht erzeugt.

Wie die Tantalsäure und die Niobsäure kann auch die Unterniobsäure von sehr verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit erhalten werden, und zwar nach den Temperaturen, denen diese Säure ausgesetzt wird.

Die grösste Dichtigkeit hat die Unterniobsäure, wenn sie unmittelbar aus den Columbiten durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali dargestellt und darauf von aller Schwefelsäure befreit worden ist. Sie kann dann eine Dichtigkeit zeigen, welche sogar die höchste Dichtigkeit der Niobsäure übertrifft. Ich habe sie von dem specifischen Gewichte von 6,542, von 6,443 und von 6,13 erhalten, aber auch oft von geringerer Dichtigkeit von 5,605 und von 5,452.

Das specifische Gewicht der Unterniobsäure, welche aus dem Unterniobchlorid durch Zersetzung mit Wasser und durch nachheriges schwaches Rothglühen erhalten worden ist, ist zwischen 4,674 und 5,259. Wenn das Unterniobchlorid aus einer Säure erhalten worden war, welche ich aus den Columbiten von Bodenmais, aus denen von Nordamerika und aus dem Samarskit dargestellt hatte, so zeigte die aus der Chlorverbindung erhaltene Säure immer dieselbe Dichtigkeit.

Wird diese Säure einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt, so hat sie ein specifisches Gewicht von 4,56 bis 4,58. Wird die Unterniobsäure indessen der höchsten Temperatur des Porcellanofens ausgesetzt, so verwandelt sie sich in ein sandartiges Pulver, das bei der mikroskopischen Besichtigung sich aus lauter vollkommen ausgebildeten Krystallen bestehend erwiess. In diesem krystallisirten Zustand zeigt die Säure eine Dichtigkeit, welche bei den verschiedenen Versuchen immer dieselbe war, und nur zwischen 4,601 bis 4,608 schwankte. Einmal erhielt ich dadurch die Säure im vollkommen geschmolzenen Zustand als eine krystallinisch strahlige oder stenglige *Masse.* Die Krystalle der geschmolzenen Masse liessen

ch leicht trennen, und zeigten eine grosse Menge oft
:hr glatter und glänzender Seitenflächen, ohne dass sich
doch über ihre eigentliche Form etwas bestimmtes
:rausbringen liess. Die Säure war zum Theil an den
iteren Seiten am Boden des Platintiegels schwärzlich ge-
rbt, in Folge einer theilweisen Desoxydation durch die
:rbrennlichen Gase des Ofens. Diese Säure hatte dess-
ılb die etwas geringere Dichtigkeit 4,59.

Die Säure von hohem specifischen Gewicht, welche
ımittelbar aus den Columbiten durch Schmelzen mit
ıurem schwefelsauren Kali erhalten worden ist, verhält
ch bei hohen Temperaturen wie die aus dem Chlorid er-
ıltene, und erhielt dadurch dieselbe geringere Dichtigkeit.

Die Niobsäure, wenn sie dem Feuer des Porcellan-
fens ausgesetzt worden, zeigt, wie schon früher erwähnt
'orden ist, ebenfalls krystallinische Beschaffenheit und
as bestimmte spec. Gew. 5,79.

XXXI.
Ueber das Unterschwefelniob.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Juni 1860.)

Es kann das Unterschwefelniob noch leichter aus der
Jnterniobsäure dargestellt werden, als das Schwefelniob
us der Niobsäure, da die Unterniobsäure überhaupt leich-
:r reducirbar ist, als die Niobsäure.

Es wurde das Unterschwefelniob aus der Unterniob-
ıure besonders vermittelst des Schwefelkohlenstoffs dar-
:stellt, welcher durch einen Strom, theils von Wasser-
offgas, theils von Kohlensäuregas, aber auch von Schwe-
lwasserstoffgas über die Säure geleitet wurde. Gewöhn-
:h erkaltete die Verbindung in einem Strome von Koh-

lensäuregas. Das Unterschwefelniob erzeugt sich schon bei Rothglühhitze, vollständiger indessen in Weissglühhitze, und bildet ein ähnliches schwarzes Pulver wie das Schwefelniob; durch Reiben in einem Achatmörser nimmt es einen starken metallischen Glanz an; es zeigt dann eine stahlgraue Farbe, aber nie eine messinggelbe wie das Schwefeltantal. Es ist ein guter Leiter der Elektricität. Eben so wenig wie das Schwefeltantal und das Schwefelniob ist es der Säure analog zusammengesetzt, aus der es dargestellt worden ist. Die der Unterniobsäure analoge Schwefelverbindung ist Nb_2S_3; das erhaltene Schwefelmetall ist nicht ganz NbS, sondern enthält etwas mehr Schwefel. Die in der Rothglühhitze dargestellte Verbindung hat nahe die Zusammensetzung $Nb_2S_3 + 3NbS$, und die bei Weissglühhitze ist $Nb_2S_3 + 7NbS$. Die Zusammensetzung ist nicht nur eine andere nach der Temperatur, welche bei der Bildung angewendet wurde, sondern auch, je nachdem die Verbindung in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf oder von Kohlensäuregas erkaltete. Wird die Schwefelverbindung nach ihrer Bildung in Wasserstoffgas geglüht, so verliert sie viel Schwefel und enthält dann selbst weniger Schwefel als die Verbindung NbS; sie entspricht der Zusammensetzung Nb_4S_3.

Wird das Unterschwefelniob beim Zutritt der Luft geglüht, so verbrennt es mit Schwefelflamme und verwandelt sich in Unterniobsäure, welche dasselbe Gewicht hat wie die Säure, welche zur Darstellung angewandt worden ist. Es ist früher erwähnt worden*), dass bei der Verwandlung des Schwefelniobs in Niobsäure durchs Rösten etwas Aehnliches stattfindet. Es sind diese Resultate bemerkenswerth, denn sie zeigen, dass das Schwefelniob und das Unterschwefelniob, wenn auch das Niob in jedem sich mit verschiedenen Mengen von Schwefel verbinden kann, sich wie Schwefelverbindungen zweier verschiedener Metalle zu verhalten scheinen. Wir kennen nicht zwei Schwefelverbindungen eines anderen Metalls, welche ein ähnliches Verhalten zeigen.

*) Monatsber. vom Jahre 1858. p. 446 u. dies. Journ. LXXV, 69.

Leitet man über Unterniobchlorid Schwefelwasserstoff, so verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Erhitzen geht die Verwandlung desselben leicht von statten, und zwar schon bei einer Erhitzung, bei welcher das Chlorid sich noch nicht zu verflüchtigen anfängt. Es erzeugt sich hierbei ausser Chlorwasserstoffgas eine geringe Menge von Wasser. Die erhaltene Schwefelverbindung ist Nb_2S_3.

Durch Behandlung der Unterniobsäure mit Schwefelwasserstoffgas bei Rothglühhitze wird zwar Unterschwefelniob gebildet, aber nur schwierig; erst bei Weissglühhitze erfolgt eine mehr vollständige Zersetzung. — Leitet man Schwefelwasserstoffgas über unterniobsaures Natron, so bildet sich Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und Unterschwefelniob von tiefschwarzer Farbe. Bei Behandlung mit Wasser löst sich ersteres auf, letzteres bleibt ungelöst zurück; es ist indessen nicht rein und enthält unlösliches saures unterniobsaures Natron.

XXXII.

Die verschiedenen Zustände der Kieselsäure.

An die mannigfaltigen bisher bekannten Beobachtungen verschiedener Gelehrten, wie an eine Reihe neuer selbst angestellter hat H. Rose Betrachtungen über die verschiedenen Zustände der theilweise noch so räthselhaften Kieselsäure angeknüpft, welche einige geognostische Hypothesen in einem andern Lichte als bisher erscheinen lassen. (Pogg. Ann. CVIII, 1.) Wir folgen seiner Darlegung.

Schon durch Schaffgotsch's Versuche ist festgestellt, dass es zwei verschiedene spec. Gew. der Kieselsäure giebt, das eine = 2,2 bis 2,3, das andere = 2,6. Diesen entsprechen verschiedene Eigenschaften der Säure

Die vom höhern spec. Gew. ist stets krystallisirt oder krystallinisch dicht; sie findet sich in der Natur am ausgezeichnetsten im Bergkrystall und den verschiedenen Sorten des Quarzes, im Chalcedon, Chrysopras und im Sand, ferner im Hornstein, Feuerstein und in manchem versteinerten Holze und ähnlichen Kieselerdemassen, die sich nur durch sehr unwesentliche Beimengungen von einander unterscheiden. So verschieden das Aeussere dieser Substanzen ist, so haben sie doch alle gewisse übereinstimmende Eigenschaften: sie besitzen gleiches spec. Gew., gleiche Härte und polarisiren das Licht, sie verhalten sich endlich gegen alkalische Lösungsmittel gleich. Der Bergkrystall verhält sich zum Hornstein oder Chalcedon etwa wieder Kandiszuckerkrystall zum Hutzucker. Lösungsmittel greifen den Krystall viel schwerer an, als die krystallinische Masse. Kochende Kalilösung, welche vom Feuerstein ein wenig löst, greift den Quarzkrystall nicht an, aber wenn derselbe fein pulverisirt ist, wird von ihm soviel gelöst, wie vom gepulverten Feuerstein.

Dass die Kieselsäure des versteinerten Holzes und des Feuersteins auf nassem Wege entstanden sei, wird Niemand bezweifeln, es würde daher bei gleichen Eigenschaften der Substanzen dieselbe Entstehungsweise auch für den Quarz zu folgern sein, wenn auch nicht directe Versuche Senarmont's und Daubrée's die Bildung der krystallisirten Kieselsäure auf nassem Wege dargethan hätten, und häufige Vorkommnisse im Mineralreich die gleichzeitige Bildung der krystallinischen dichten neben der krystallisirten Kieselsäure nachwiesen. Dagegen ist es nie gelungen, diese krystallinische Kieselsäure durch Schmelzung herzustellen, im Gegentheil geht der Quarz durch Schmelzung in ein durchsichtiges Glas über, welches völlig amorph ist und das geringere spec. Gew. der amorphen Kieselsäure 2,2 besitzt, welches in der Natur bei keiner krystallinischen Kieselsäure angetroffen wird. Die Annahme, dass die geschmolzene Kieselsäure durch sehr langsames Erkalten in den dichten krystallinischen Zustand übergehe, wie sie im Granit sich findet, während sie durch schnelle Abkühlung amorph werde, wird nicht

unterstützt durch die Thatsache, dass man nirgends im Granit eine Kieselsäure von dem spec. Gew. der amorphen angetroffen hat, während doch an manchen Stellen eine schnellere Erkaltung stattgefunden haben muss. Und die Hypothese, dass durch eine lange andauernde sehr hohe Temperatur, bei welcher die Kieselerde teigig wird, ohne zu schmelzen, der krystallinisch dichte Zustand herbeigeführt werde, wird durch die Versuche des Verf. ebenfalls wiederlegt.

Es wurden Proben Kieselsäure von verschiedenen Modificationen der höchsten Temperatur des Porcellangutofens von etwa 2000° C. in Platintiegeln ausgesetzt und einer ganz allmählichen Abkühlung unterworfen. Das Resultat war: keine Aenderung des spec. Gew. trat ein, wenn ganze Krystalle von Quarz im Feuer waren und dieselben blieben unversehrt, weil sie keine Sprünge hatten, dagegen erniedrigte sich das spec. Gew. ein wenig, wenn an dem Krystalle zerklüftete Stellen bemerklich waren, und es wurde bedeutend niedriger, wenn der Krystall pulverisirt war. Ein ganz durchsichtiger Bergkrystall von 2,65 spec. Gew. wurde auf der Achatplatte präparirt und das Pulver desselben hatte nach dem ersten Glühen ein spec. Gew. = 2,394, nach dem zweiten = 2,329. Diese Verringerung des spec. Gew. tritt beim Feuerstein schon in ganzen Stücken ein, denn ein schwärzliches Specimen von 2,591 spec. Gew. wurde völlig weiss, behielt seine Form und bekam ein spec. Gew. = 2,218, in seinem Pulver = 2,237 und war sehr leicht zerreiblich. Es geht also die krystallinische Kieselsäure auch ohne Schmelzung bei sehr hoher Temperatur in die amorphe über.

Ausser durch Schmelzung und durch die zuletzt erwähnte sehr starke Erhitzung erhält man bekanntlich die amorphe Kieselsäure auch auf anderem Wege, namentlich durch Zersetzung von Fluorkiesel, Chlorkiesel, Schwefelkiesel und durch Zersetzung gewisser Alkalisilikate, die theils künstlich dargestellt, theils im Mineralreich gefunden werden. Aus den erstgenannten Verbindungen scheidet sich die Kieselsäure stets gallertartig aus und löst sich nicht selten *vollständig* in der angewandten Menge

Wassers, bei vielen der letztern Verbindungen geschieht diess auch, aber Lösung findet nur dann statt, wenn die Menge des anwesenden Wassers vor der Zersetzung eine sehr beträchtliche war. Manche Alkalisicate indessen, welche in der Natur vorkommen, lassen bei der Zersetzung die Kieselerde nicht im gallertartigen, sondern pulverförmigen Zustande austreten und man hat daraus den Schluss gezogen, dass in diesen Silicaten die Kieselsäure in einem andern Zustande vorhanden sei, als in denjenigen, aus welchen sie sich gallertartig ausscheidet. In allen Fällen scheidet sich beim Stehen oder Eindampfen die gelöste Säure als gallertartige aus und diese geht beim Erhitzen in pulverige über und beide haben dasselbe spec. Gew. =2,2 bis 2,3.

Unter den durch Säuren mehr oder weniger leicht zersetzbaren Silicaten des Mineralreichs sind es nur der Sodalit, Cancrinit, Nosean, Hauyn und Lasurstein, welche in verdünnten Säuren leicht sich vollkommen lösen, andere, wie Mesotyp, gelatiniren selbst in mässig concentrirter Säure und lösen sich nur in sehr verdünnter völlig auf. Die Silicate mit Krystallwasser, welche hauptsächlich mit Säuren gelatiniren, verlieren diese Eigenschaft, wenn sie vorher stark geglüht worden sind, ohne dass der Schluss daraus berechtigt ist, dass wasserfreie Silicate sich überhaupt nicht unter gallertartiger Abscheidung zersetzten, denn Belege dafür sind der Nephelin, Eläolith, Gadolinit u. a. Wenn aber die wasserhaltigen Silicate nur bis zur dunklen Rothgluth erhitzt werden, so bleiben sie durch Säuren zersetzlich und nehmen nachher auch das Krystallwasser aus der Luft wieder auf. Stärker geglüht werden sie entweder durch Säuren gar nicht mehr angegriffen, oder sie geben bei der Zersetzung die Kieselsäure pulverförmig ab. Dasselbe gilt von denjenigen Silicaten, die ursprünglich wasserfreie sind, wie Gadolinit etc.

Einige der natürlich vorkommenden Silicate geben, ohne vorher geglüht zu sein, bei Behandlung mit Säuren pulverförmige Kieselsäure und darunter gehören auch solche, welche Krystallwasser besitzen, z. B. der Stilbit, *Epistilbit*, Desmin.

Die sowohl im pulvrigen als gallertartigen Zustand abgeschiedene Kieselsäure hat der Verf. einer genauern Prüfung unterworfen.

Die durch achttägige Digestion des Stilbits mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gewonnene pulverige Kieselsäure, bei 150° C. getrocknet, hatte ein spec. Gew. = 2,145 und enthielt 4,85 p.C. Wasser; nach gelindem Glühen entwässert war das spec. Gew. = 2,1897 und darauf kurze Zeit dem Weissglühen ausgesetzt = 2,206.

Die aus Apophyllit auf ähnliche Art erhaltene schleimige Kieselsäure hatte nach gelindem Glühen ein spec. Gew. = 2,218 und nach Weissglühen 2,22. Nach langer Zeit des Weissglühens steigert sich das spec. Gew. bis auf 2,3.

Ob die Lösung der Kieselsäure in Wasser dieselbe als krystallisirte oder als amorphe enthalte, ist zweifelhaft, eine besondere Modification als eine lösliche und eine andere als unlösliche mit Berzelius anzunehmen, hält der Verf. nicht für statthaft, denn die einmal ausgeschiedene Säure, ob gallertartig oder pulverig, ist von derselben Beschaffenheit, nämlich amorphe. Es hängt von ihrer Art der Verbindung in Silicaten ab, ob sie sich gallertartig oder pulverig ausscheiden wird, dasselbe künstlich dargestellte Silicat kann bei der Zersetzung die Kieselsäure gallertartig oder pulverig liefern, wenn es bei schwächerer oder stärkerer Hitze dargestellt wurde.

Die gallertartige Kieselsäure einmal abgeschieden, ist stets nur wenig in Wasser löslich, unter der auf verschiedenen Wegen gewonnenen, ist die aus Fluorkiesel am löslichsten.

Die Kieselsäure in den Panzern der Infusorien ist ebenfalls amorphe. Sie hat das spec. Gew. 2,224, im Porcellanofen geglüht, 2,303.

Der wesentlichste Unterschied zwischen der amorphen und krystallisirten Kieselsäure ist die leichte Löslichkeit der erstern in Alkalilösungen und die Nichtpolarisirung des Lichtes. Während fein gepulverter Bergkrystall und Feuerstein sich nur zu 0,009 resp. 0,038 Th. in Wasser mit 2 Th. Kalihydrat löst, ist 1 Th. amorphe Kieselsäure

vollständig darin löslich. Eine concentrirte Lösung kohlensauren Natrons löst von Kieselsäure aus Fluorkiesel 15mal mehr auf, als von feingepulvertem Feuerstein.

Die rauchende Flussäure wirkt viel energischer auf die amorphe Kieselsäure ein, als auf krystallinische und eben so auf solche Silicate, die durch andere Säuren unter Gelatinirung zersetzt werden. Ein Gleiches gilt von dem Fluorammonium, welches amorphe Kieselerde leicht verflüchtigt, während man es mit Quarz in grösserer Menge wiederholt erhitzen muss.

Der geschmolzene Bergkrystall ist so vollständig amorphe Kieselsäure geworden, dass er das Licht nicht mehr polarisirt und sich gepulvert eben so leicht in kohlensaurer Natronlösung auflöst, wie die Kieselsäure aus Fluorkiesel.

Die in der Natur vorkommende amorphe Kieselsäure enthält in der Regel Wasser gebunden; aber dieser Wassergehalt ist es nicht, welcher den wesentlichen Unterschied zwischen der krystallinischen und amorphen Säure ausmacht, denn das spec. Gew. des Hyaliths von Waltsch fand Schafgotsch zu 2,16—2,15, nach heftigem Glühen im Porcellanofen, wobei er sehr porös geworden, 2,148 und fein gepulvert 2,20.

Die Opale enthalten variable Mengen Wasser und einfache stöchiometrische Verhältnisse zwischen beiden lassen sich kaum feststellen, wie überhaupt auch künstlich solche Kieselsäurehydrate nicht mit Sicherheit darstellbar sind, wenn man es auch öfters behauptet hat. Die Opale im Basalt sind sicherlich durch Zersetzung des letzteren entstanden und die in andern Localitäten z. B. in verkieselten Hölzern mögen durch Erhärtung einer Kieselgallerte sich gebildet haben. Es findet sich aber in Kieselhölzern auch dichte krystallinische Kieselsäure von 2,6 spec. Gew. und diese muss aus einer Auflösung krystallisirt sein. Das Nebeneinandervorkommen von krystallinischer und amorpher Kieselsäure ist gar nicht selten.

Die amorphe Kieselsäure nimmt bekanntlich nach dem Glühen sehr begierig wieder Wasser auf und hält es bei Temperaturen von 100—150° noch fest zurück; dieser

Umstand ist für Bildung der Opale von Wichtigkeit. Die krystallinische Kieselsäure bindet kein Wasser chemisch.

Von der charakteristischen Eigenschaft der amorphen Kieselsäure, das Licht nicht zu polarisiren, machen einige Hyalithe eine Ausnahme.

Die von Schnabel analysirte Kieselsäure (s. dies. Journ. LVI, 316.) von 2,59 spec. Gew., welche in Eisensauen und dem Gestell ausgeblasener Hohöfen gefunden worden, hat der Verf. mit Kalihydrat geschmolzen und gefunden, dass sie Ammoniak giebt, also Stickstoffkiesel enthält. Dann scheint sie aber durch Verbrennung von Silicium entstanden zu sein und wenn diess der Fall ist, dann sollte sie nur 2,2 spec. Gew. haben. In der That polarisirt sie das Licht nicht und der Verf. fand ihr spec. Gew. (an einer Menge von 0,35 Grm.) zu 1,842.

Die bisher erörterten Eigenschaften und Entstehungsweisen der beiden Kieselsäurezustände zwingen nun den Chemiker, die Entstehung mancher sogen. plutonischen Gesteine, insonderheit des Granites, mit anderen Augen zu betrachten, als es in den letzten 50 Jahren meist zu geschehen pflegte.

Das ausschliessliche Vorkommen der Säure von 2,6 spec. Gew, im Granit allein müsste für die neptunische Bildung desselben beweisend sein, wenn nicht, wie Fuchs schon früher bemerkt, das gleichzeitige Auftreten von leicht und schwer flüssigen Mineralien darin auf jene Bildungsweise hindrängte. Daher haben neuerlich ausser Fuchs, auch Bischoff und Delesse sich für die alte Werner'sche Ansicht unumwunden erklärt. Schwierigkeiten für die Erklärung ihrer Entstehung boten aber immer noch die beiden andern Bestandtheile des Granits, der Feldspath und Glimmer. Die Entdeckung von zufällig gebildetem Feldspath in dem Kupferofen von Sangerhausen hat die Ansicht von der nur durch Hitze möglichen Entstehung des Feldspaths so überwiegend verbreitet, dass man auf die verunglückten Versuche über die directe Zu-

sammenschmelzung der Bestandtheile des Feldspaths, die stets nur glasige Maassen lieferten, gar kein Gewicht legte. Erst neuerlich ist es Daubrée gelungen, auf wässerigem Wege krystallinischen Feldspath aus Obsidian und Thon zu erzeugen. Dagegen sind die in Feldspath pseudomorphosirten Leucite und Laumonite sprechende Beweise für die Möglichkeit der Bildung des Feldspaths auf nassem Wege.

Für die Entstehung des Glimmers unter Mithülfe von Wasser sprechen ebenfalls eine ziemliche Anzahl von Pseudomorphosen, wiewohl auch die Bildung auf feurigem Wege durch das Vorkommen des Glimmers in den Vesuvlaven und durch Mitscherlich's Untersucbung in den Schlacken eines Kupferwerks documentirt ist. Aber diese beiden Glimmerarten scheinen sich chemisch wesentlich von einander zu unterscheiden, indem die auf wässrigem Wege muthmasslich entstandenen einen grösseren oder geringeren Fluorgehalt und meistens auch Wassergehalt besitzen, den die auf feurigem Wege gebildeten entbehren. Das Fluor ist häufig als Kieselfluormetall in dem Glimmer enthalten, bisweilen als Fluormetall. Im ersten Falle entweicht bei gleichzeitigem Wassergehalt beim Destilliren das Fluor als Kieselfluor, im andern Fall bleibt der Fluorgehalt zurück. Die wasser- und fluorhaltigen Glimmer verlieren beim Glühen ihren Glanz, die fluorhaltigen und wasserleeren aber nicht, eben so wenig die fluorfreien.

Im Granit scheint nach allen Beobachtungen der Quarz meist später als der Feldspath krystallisirt zu sein, nur znweilen findet man krystallisirten Quarz im Feldspath eingewachsen. Als Zeugen seines wässrigen Ursprungs führt der Bergkrystall zu Zeiten wässrige Flüssigkeiten, Eisenoxydhydrat und kohlensaures Eisenoxydul in seinem Innern und häufig ist ein Gemengtheil des Granits, der Rauchtopas, ein durch flüchtige organische Substanzen dunkel gefärbter Quarz.

Als Gründe gegen die Entstehung des Granits auf feurigem Wege führt der Verf. noch ferner an: die Unwahrscheinlichkeit des Vorkommens eines so basischen Silicats, wie es der Glimmer ist, neben freier Kieselsäure;

die Unwahrscheinlichkeit des noch flüssigen Zustandes der Kieselerde bei schon ausgeschiedenem Feldspath, der einen 1000° niedrigeren Schmelzpunkt hat; die Unmöglichkeit, aus geschmolzenem Granit bei noch so langsamen Erkalten krystallisirte Massen zu erhalten. Wird sehr quarzreicher Granit geschmolzen, so erhält man eine schwarze obsidianähnliche Masse, in welcher weisse Stücken Kieselsäure eingemengt sind. Diese letztern sind sehr porös und leicht zerreiblich und haben das spec. Gew. 2,337 (in Stücken) 2,352 (als feines Pulver), also eben so wie der für sich allein fein gepulverte und dann im Porcellanofen erhitzte Bergkrystall. Sie verhalten sich auch ganz wie die amorphe Kieselsäure gegen Fluorwasserstoffsäure.

Endlich ist das Vorkommen gewisser Mineralien, die sich nur im Granit finden, ein wichtiger Beweis gegen dessen Entstehung auf feurigem Wege. Diese Mineralien sind die von Scheerer mit dem Namen pyrognomische bezeichneten. Sie decrepitiren und zeigen bekanntlich schon beim Rothglühen die Lichterscheinung. Was aber die von Scheerer behauptete, nach dem Glühen eintretende Erhöhung des spec. Gew. (beim Alanit z. B.(anlangt, so hat der Verf. am Samarskit gerade das Gegentheil beobachtet. Um die auffallende Erscheinung zu erklären, dass durch mässige Hitze veränderliche d. h. dichter werdende Mineralien in einer Gebirgsart vorkommen, die anfänglich einer viel grösseren Hitze ausgesetzt gewesen sein sollen, hat man seine Zuflucht zu einer Schmelzung des Granits unter hohem Druck und sehr langsamer Erkaltung genommen, bei welcher die Molecularanordnung der fraglichen Mineralien eine losere bleiben konnte (was freilich nicht recht einzusehen ist). Aber der Verf. hat durch Versuche am Gadolinit und Samarskit sich zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass an diesen die Lichterscheinung auch eintritt, wenn sie in zugeschmolzenen Röhren bei einem Druck von 2—3 Atmosphären bis zu der gehörigen Temperatur erhitzt werden, ja es scheint sogar bei jenem Druck das Lichtphänomen sicherer und deutlicher einzutreten. Ueberdiess verliert der Samarskit

durch Behandlung mit heissem Wasser die Eigenschaft, beim Glühen die Lichterscheinung zu zeigen.

Wenn Jemand dennoch die gemeinschaftliche Entstehung der pyrognomischen Mineralien mit dem Granit durch Schmelzung behaupten und annehmen wollte, dass sie nachmals durch die Einwirkung von Wasser, Wärme und andern Agentien in einen andern isomeren Zustand versetzt worden seien, so würde sich der Verf. dieser Ansicht nicht widersetzen. Denn dass alle Bestandtheile des Granits aus völliger Lösung sich abgeschieden hätten, ist seine Meinung nicht, sondern es mögen aus einer ursprünglich geschmolzenen Masse die Bestandtheile des Granits sich unter Hülfe von Wasser herausgebildet haben und dabei ist es nicht unerklärlich, wie neben krystallisirten sich auch amorphe Mineralien, z. B. der Gadolinit, bilden konnten. Der ursprünglich geschmolzene Zustand der Masse, aus welcher Granit geworden, giebt auch Aufschluss darüber, dass er keine Versteinerungen enthält, obwohl er sich zu Zeiten gebildet haben kann, zu denen schon organische Wesen existirten.

Wenn man eine Entstehung des Granits auf nassem Wege annehmen will, so darf der Einfluss der Kohlensäure auf die Silicate nicht ausser Betracht gelassen werden und es würde schwer erklärlich sein, wie die Alkalien an die Kieselsäure treten und bei ihr chemisch gebunden bleiben konnten, wenn man nicht gleichzeitig die Einwirkung einer gewissen Temperatur neben der des Wassers annehmen wollte. Durch diese kann allenfalls der Einfluss der Kohlensäure auf die Basen paralysirt gedacht werden.

Ueberhaupt eine Hypothese über die Entstehung des Granits aufzustellen, ist nicht die Absicht des Verf. gewesen, er hat nur auf die Schwierigkeiten der feurig flüssigen Entstehung von einem einseitigen Standpunkt, — dem chemischen — aus aufmerksam machen wollen. Sollte es einst gelingen, durch Schmelzung eine Kieselsäure von dem spec. Gew. = 2,6 darzustellen, so steht der Ansicht

für die plutonische Entstehung des Granits nichts Wesentliches mehr im Wege.

Dass die ähnlichen Gebirgsarten, wie Porphyr, Trachyt und solche, in denen krystallisirte Kieselsäure enthalten ist, ebenfalls auf nassem Wege entstanden oder vielleicht umgebildet gedacht werden müssen, ist eine natürliche Consequenz aus dem oben Dargelegten.

XXXIII.

Nachträgliche Bemerkungen über die Zusammensetzung der Epidote.

Von

R. Hermann.

Vor längerer Zeit überschickte ich Rammelsberg Proben einiger Epidote um ihn dadurch in den Stand zu setzen, sich selbst von ihrem Gehalte an Eisenoxydul und von ihrer schwankenden Mischung zu überzeugen. Diese Proben bestanden aus grünem Epidot oder Pistazit und aus schwarzem Epidot oder Bucklandit, beide von Achmatowsk. Kürzlich hat Rammelsberg die Analysen dieser Mineralien in seinem Handbuche der Mineralchemie bekannt gemacht, wesshalb ich mir erlaube, auf dieselben aufmerksam zu machen.

Rammelsberg erhielt folgende Resultate:

1. *Pistazit von Achmatowsk.*

		Sauerstoff.		
Kieselsäure	37,75	19,51		2,567
Thonerde	21,05	9,83	13,25	1,743
Eisenoxyd	11,41	3,42		
Eisenoxydul	3,59	0,79		
Kalk	22,38	6,36	7,60	1
Magnesia	1,15	0,45		
Wasser	2,67	2,37		0,312
	100,00			

2. *Bucklandit von Achmatowsk.*

Kieselsäure	38,27	19,87		2,435
Thonerde	21,25	9,92	12,65	1,550
Eisenoxyd	9,09	2,73		
Eisenoxydul	5,57	1,23		
Kalk	22,75	6,50	8,16	1
Magnesia	1,07	0,43		
Wasser	2.00	1,78		0,218
	100,00			

Man sieht also, dass nach Rammelsberg's neuesten Versuchen die grünen und schwarzen Epidote neben Eisenoxyd auch Eisenoxydul enthalten.

Aus Rammelsberg's Analysen der Epidote von Achmatowsk geht ferner hervor, dass die Sauerstoff-Proportion von $\dot{R}:\dddot{R}:\ddot{Si}$ bei den Epidoten keineswegs stets den Zahlen 1:2:3 entspricht. Rammelsberg fand diese Proportion bei dem Pistazit von Achmatowsk = 1:1,743:2,567 und bei dem Bucklandit = 1:1,550:2,435.

Ebensowenig entspricht die von Rammelsberg gefundene Sauerstoff-Proportion der Epidote von Achmatowsk der Scheerer'schen polymer-isomorphen Formel $(\dot{R})(\ddot{Si})_2$. Diese Formel erfordert eine Sauerstoff-Proportion von $(\dot{R}):(\ddot{Si}) = 1:4$; Rammelsberg dagegen fand diese Proportion bei dem Pistazite = 1:3,376 und bei dem Bucklandite = 1:3,233.

Dagegen entsprechen die von Rammelsberg gefundenen Sauerstoff-Proportionen sehr genau der von mir aufgestellten heteromeren Formel der Epidote: $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + x\dot{R}\dot{H}$. Diese Formel erfordert nämlich, dass die Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \dddot{R}$ stets gleich sei der Summe der Sauerstoff-Atome von $\ddot{Si} + \dot{H}$. Es verhielten sich aber diese Summen wie folgt zu einander:

	$(\dot{R} + \dddot{R})$	$(\ddot{Si} + \dot{H})$	Proportion
Pistazit	20,85	21,88	1:1,049
Bucklandit	20,81	21,65	1:1,040

Die heteromeren Formeln dieser Epidote wären daher nach den Rammelsberg'schen Analysen:

Pistazit von Achmatowsk $9(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + 2\dot{R}\dot{H}$

Bucklandit von Achmatowsk $9(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{R}\dot{H}$.

Und somit hoffe ich, dass der vieljährige Streit über die chemische Constitution der Epidote hiermit sein Ende erreicht haben dürfte.

XXXIV.
Ueber die hydraulischen Kalke und die Bildung der Gesteine auf nassem Wege.

Von

Fr. Kuhlmann.

(Compt. rend. t. XLV, p. 738 und p. 787; t. XLVI. p. 920.)

In meinen früheren Mittheilungen (s. dies. Journ. LXII, 436; LXVII, 193; LXIX, 334) besprach ich die Bildung der Gesteine auf nassem Wege und die Umwandlungen, welche verschiedene Mineralien freiwillig erleiden. Ich werde im Folgenden meine weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand mittheilen.

Kieselinfiltrationen und Kalkconcretionen.

Beim Studium der Versteinerungen von vegetabilischen oder animalischen Körpern, wobei die Kieselsäure bekanntlich mit der Zeit die organische Masse verdrängt und deren Gestalt annimmt, suchte ich namentlich die Wirkung des Kalis und Natrons in diesen Umbildungen und Epigenien festzustellen.

Ich machte besonders auf die Rolle aufmerksam, welche diese Alkalien als Mittel zur Umwandlung spielen, die ähnlich der des Stickoxydes bei der Bereitung der Schwefelsäure ist; bald aber überzeugte ich mich, dass auch andere Körper, obwohl sie nur in geringer Menge vorhanden

sind, ähnliche Reactionen und allmähliche Zersetzungen hervorrufen können.

Was die Kieselconcretionen betrifft, welche durch Eindringen der Kieselsäure eines Alkalisilicates in die Muscheln der Mollusken entstanden sind, so kann man annehmen, dass diese allmähliche Zersetzung des Silicats entweder durch kohlensaures Ammoniak, oder auch durch die beim Verwesen der organischen Stoffe sich entwickelnde Kohlensäure bewirkt wird, indem das kohlensaure Ammoniak ein continuirliches Fällungsmittel für Kieselsäure ist. Dieses Salz, bei Zersetzung der Thierstoffe entstanden, fällt die Kieselsäure des Alkalisilicates und Aetzammoniak scheidet sich aus; letzteres nimmt Kohlensäure aus der Luft oder aus dem einsickernden Wasser wieder auf und wirkt auf solche Weise immer wieder von Neuem zersetzend auf das Alkalisilicat.

Die Bildung der Kalkconcretionen, aus welchen die Muschel selbst besteht, ist, soviel ich weiss, noch nicht genügend erklärt.

Ich habe bei wiederholten Versuchen gefunden, dass die in den Muscheln lebenden Mollusken auf rothes Lakmuspapier alkalisch reagiren, so dass man annehmen darf, dass diese Thiere beständig etwas kohlensaures Ammoniak secerniren. Die Anwesenheit dieses Salzes, wenn die Secretion desselben durch eine hinreichende Anzahl von Beobachtungen sich bestätigen sollte, würde Aufschluss über die Art und Weise geben, wie diese Thiere den zu ihren Muscheln nöthigen kohlensauren Kalk allmählich aus dem Meereswasser aufnehmen. Dieser setzt sich nämlich allmählich ab, indem die ihn in Auflösung erhaltende freie Kohlensäure von dem Ammoniakcarbonate absorbirt wird, wodurch dasselbe in Sesquicarbonat übergeht. Aehnliches würde von der Bildung der Perlen, der Korallen etc. gelten.

Schon im Jahre 1841, als ich auf die Rolle, welche das Kali bei der Bildung der in diesem Alkali löslichen Mineralien spielt, hindeutete, bemerkte ich, dass wir bei der Annahme das Alkali wirke im Zustand des Bicarbonats, oder die freie Kohlensäure als Lösungsmittel, uns leicht

die Bildung der dichten Kalksteine erklären können, durch eine Infiltration von kohlensaurer Kalklösung in die Kreide und ebenso die Bildung mancher Dolomite, durch Infiltration einer Lösung von kohlensaurer Magnesia in Kreide.

Die Kohlensäure spielt demnach bei diesen letzteren Reactionen eine analoge Rolle, wie das Kali bei der Bildung der Silicate, welche fähig sind, Hydrate zu geben und welche den hydraulischen Kalk und Mörtel seinen hauptsächlichsten Charakter ertheilen. Versucht man den Einfluss der kleinen Kalimenge auf die Umwandlung der sämmtlichen in den Kalksteinen enthaltenen Kieselsäure in kieselsauren Kalk beim Glühen zu erklären, so muss man annehmen, dass, sobald ein Molekül des Alkalisilicates mit dem Kalk in Berührung kommt, sich kieselsaurer Kalk bildet und das frei gewordene Kali auf ein neues Molekül Kieselsäure wirkt, bis es die sämmtliche Kieselsäure in einen Körper umgewandelt hat, welcher fähig ist, ein Hydrat zu bilden.

Bei Einwirkung der Kohlensäure wird zuerst der kohlensaure Kalk aufgelöst und dann krystallinisch abgesetzt, wobei die wieder frei gewordene Kohlensäure auf eine neue Menge des Carbonates einwirkt. Auf diese Weise liesse sich die Bildung der bedeutenden Massen des als Marmor krystallisirten kohlensauren Kalkes erklären.

Ich glaube, dass die kleinen Mengen des Kali- oder Natroncarbonates, welche die Bildung von Kalkincrustationen in den Dampfkesseln verhindern, auf ähnliche Weise wirken und es lässt sich hiernach das bekannte Verfahren erklären, nach welchem die Kesselsteinbildung vermieden wird, durch Zusatz von 100 Grm. Soda für jede einer Pferdekraft entsprechende Wassermenge. Diese Quantität reicht länger als einen Monat dazu aus, den im Speisewasser aufgelösten kohlensauren Kalk rasch im amorphen Zustande niederschlagen, während er sich unter den gewöhnlichen Umständen, langsam und im krystallinischen Zustande absetzen würde.

Ich nehme an, dass die Kohlensäure des Wassers, welche das Kalkcarbonat in Auflösung erhielt, sich mit der Soda zu einem Bicarbonate verbindet, und dass das letz-

tere beim Kochen in Sesquicarbonat übergeht, welches von Neuem in ähnlicher Weise wie das neutrale Carbonat wirkt.

Die Kohlensäure der Gewässer hat demnach am häufigsten als Ueberführungs- und Bindemittel für die Kalkauflösungen gedient. Durch das allmähliche Austreten derselben wurden die Kalkmassen fest und mehr oder weniger ihre Krystallisation begünstigt. So entstanden der Muschelkalk, die in den Dampfkesseln sich bildenden Kalksteine, welche sich durch ihre fasrige Structur dem fasrigen Arragonit nähern, sowie der in regelmässigen Formen krystallisirende isländische Doppelspath.

Epigenien. Pseudomorphosen. Die in meinen früheren Arbeiten beschriebene Wirkungsweise des kieselsauren Kali's erklärt eine grosse Anzahl von Umwandlungserscheinungen. Bald hat die Kieselsäure die äussere Gestalt von verschwundenen Kalksalzen angenommen, bald ist sie selbst an Stelle des Kalkes, der Magnesia u. s. w. getreten. Ich bin überzeugt, dass die Kohlensäure der Luft nicht die einzige Ursache der Fällung der Kieselsäure ist; das Kochsalz, verschiedene ammoniakalische Salze fällen die Kieselsäure gleichfalls aus ihren Lösungen in Kali, und auch andere Affinitäten können durch Doppelzersetzung die Bildung verschiedener Silicate herbeiführen, ohne dass das Kali anders als ein einfaches Lösungs- oder Ueberführungsmittel gewirkt hat.

Auch andere Agentien, ausser Kali und Natron, wirken bei Entstehung von Epigenien öfters mit.

Ich habe gezeigt, 1) dass das kohlensaure, ameisensaure Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in Schwefelblei ohne Formänderung übergeführt wird; es findet dabei eine gewisse Wärmeentwicklung statt, von der Verbrennnng des Wasserstoffes der Säure herrührend.

2) dass Ammoniakgas in der Hitze das Mangansuperoxyd zu Oxydul reducirt, ohne dass das erstere seine Krystallform ändert.

3) dass der Wasserstoff im *statu nascenti* verschiedene Metallsalze reducirt, und die reducirten Metalle verschie-

dene Krystallformen annehmen. Setzt man z. B. krystallisirtes kohlensaures Bleioxyd in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser nebst einigen Stücken Zink, so verbreitet sich die Reduction des Bleicarbonates von Punkt zu Punkt, so lange eine Berührung zwischen demselben, dem Zinke und der Schwefelsäure stattfindet. Auf dieselbe Weise erhält man aus dem krystallisirten Kupferoxydul octaëdrische Krystalle metallischen Kupfers.

Diese Bedingungen der Desoxydation existiren überall in der Natur, wo organische Substanzen einer allmählichen Zersetzung unterliegen. Häufig wird Schwefel von entstehendem Wasserstoff gebunden und so lässt sich die Bildung von Schwefeleisen auf sumpfigem Boden und die Krystallisation der Schwefelkiese in der neuesten Formation erklären.

In einer früheren Arbeit „*über die künstliche Darstellung des Hornsilbers und verschiedener Pseudomorphosen* durch Reduction der Oxyde oder natürlicher Salze auf nassem Wege (s. dies. Journ. LXIX, p. 56) versuchte ich nachzuweisen, dass die für gewöhnlich amorphen Niederschläge, bei sehr langsamen chemischen Zersetzungen krystallinisch erhalten werden können.

Um dieses Resultat zu erhalten, habe ich die auf einander wirkenden Lösungen durch poröse Substanzen getrennt.

Diese Beobachtungen führten mich darauf zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Formänderungen derjenigen Substanzen vor sich gehen, welche durch die Reactionen im Innern oder auf der Oberfläche der Erde ausgeschieden worden sind. Ich kam zu den folgenden Resultaten.

Bruchwasser. (*Eau de carrière.*) Die meisten der mineralischen Substanzen sind, frisch aus der Erde genommen, bei weitem nicht so hart, als wenn sie längere Zeit an der Luft gelegen haben. Man nennt *Bruchwasser* das zwischen den Molekülen befindliche Wasser, dessen successiver Verlust das Erhärten an der Lnft der zum Bauen dienenden Materialien erklärt.

Die geringere Härte nach dem Brechen zeigen namentlich gewisse kieselhaltige Steine, z. B. die Mühlsteine; bei den Kalksteinen ist diese Eigenschaft ganz gewöhnlich, so biegen sich z. B. die aus gewissen Marmorarten geschnittenen Platten, wenn sie nicht auf Unterlagen an der Luft austrocknen.

Der Galmei erhält seine grosse Härte erst nach längerem Liegen an der Luft. Ueberhaupt zeigen diese Eigenschaften im verschiedenen Grade alle auf nassem Wege gebildeten Mineralien.

Es ist kaum anzunehmen, dass beim Erhärten der Steine, das entweichende Wasser ausschliesslich Hydratwasser ist, denn auch Körper, welche keine Hydrate bilden, erhärten allmählich an der Luft, so z. B. der Schwerspath.

Der Schwerspath findet sich in Steinbrüchen häufig im Zustande eines aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Teiges, welcher so lange weich bleibt, als die krystallinischen Moleküle noch zu weit von einander liegen und das blosse Umrühren mit Wasser genügt um dieselben darin völlig zu vertheilen. Wird dieser Schwerspath ziemlich feuchter Luft ausgesetzt, so dass die Verdunstung des eingeschlossenen Wassers nur sehr langsam vor sich geht, so wird er bedeutend härter, so dass ich glaube, die krystallinischen Moleküle äussern ein Bestreben, sich in symmetrischer Ordnung an einander zu lagern, in Folge dessen die ganze Masse ein deutlicheres krystallinisches Ansehen annimmt; diess würde nicht stattfinden, wenn das Trocknen sehr rasch ginge und die krystallinischen Moleküle nicht die nöthige Zeit haben würden, während der durch das Verdunsten des eingeschlossenen Wassers bewirkten Annäherung, sich zu bewegen.

Ich versuchte diese Ansicht durch einige Experimente zu unterstützen.

Zu diesem Zweck brachte ich weichen krystallinischen Teig von Schwerspath in Wasser, in Alkohol, in trockne und in feuchte Luft.

Die Masse blieb in Wasser weich, in Alkohol wurde sie wesentlich fester und erhielt eine Härte mindestens

gleich der, welche die Masse unter den günstigsten Umständen für das Erhärten, d. h. in etwas feuchter Luft annahm.

In trockner Luft wurde der Teig nicht fest und bei Anwendung von gelinder Wärme zur Beschleunigung des Trocknens zerfiel die Masse. Ich habe bei diesen Versuchen den Alkohol angewendet, weil ich denselben früher zur langsamen Ausscheidung der Kieselsäure aus dem Kalisilicate und zur Erhärtung derselben mit Vortheil benutzte. Es würde demnach das beim Austreten des Bruchwassers erfolgende Erhärten nicht nur durch das Verdunsten des Wassers, sondern auch durch eine vollständigere Krystallisation der mineralischen Massen bewirkt werden, und von den für jede Krystallisation erforderlichen Bedingungen, d. i. der Ruhe und einem langsamen Annähern der Moleküle abhängig sein.

Wenn Substanzen aus Wasser krystallisiren, so setzen sich dieselben symmetrisch ab, und man kann annehmen, dass diese Symmetrie eine Folge sowohl des Wachsens der Krystalle durch Berührung mit einer gesättigten Lösung, als auch der symmetrischen Aneinanderlagerung der krystallinischen Massen um besondere Kerne ist.

Freiwillige Krystallisation von amorphen Massen. Es ist bei den natürlichen krystallinischen Massen auffallend, dass die Krystalle gewöhnlich auf Schichten derselben Substanz aufsitzen, welche aber amorph oder weniger deutlich krystallinisch sind. Bei der Betrachtung des allmählichen Ueberganges vom amorphen in den krystallinischen Zustand, überzeugt man sich, dass ersterer blos durch eine raschere Bildung bedingt ist. Wir wollen nun sehen, ob nicht auch andere Ursachen mitgewirkt haben können.

Ich habe besonders die Kieselconcretionen des Geyser's untersucht und mich überzeugt, dass die dichtesten derselben rings um den Krater an den heissesten Stellen sich ablagern und deutliche Quarzkrystalle sind, während die übrigen Kieselablagerungen sich im Opal-Zustande finden, wie ich sie künstlich aus löslichen Silicaten dargestellt habe. Ich wurde dadurch zur Ansicht geführt, dass die blosse Tendenz der Moleküle die Krystallform

anzunehmen ausreicht, um aus ihren Lösungen gelatinös oder amorph ausgeschiedene Substanzen allmählich in um so schönere Krystalle umzuformen, je langsamer und ruhiger diese Umbildung vor sich geht, und dass dieselbe in manchen Fällen von der Wärme begünstigt wird.

Ich habe zwar Kieselconcretionen künstlich dargestellt. welche hart genug waren um Glas zu ritzen, konnte aber deutliche Krystalle durch die blosse Ruhe nicht erhalten. Man darf jedoch nicht vergessen, dass die Natur durch die Jahrhunderte wirkt. Zur Unterstützung der Ansicht, dass die amorph gefällten mineralischen Substanzen nicht nur den glasigen Zustand des Opals, des Feuersteines u. s w. annehmen, sondern auch krystallinisch wie Quarz werden können, dienen eine Menge Beobachtungen, welche man in unseren Laboratorien machen kann. Die durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel mit Quecksilber erhaltene schwarze Masse verwandelt sich bekanntlich durch die Einwirkung der Wärme in eine krystallinische. Mehrere gelatinöse Niederschläge werden nach längerer Zeit körnig. Das Kupferoxydhydrat verwandelt sich in wasserfreies krystallinisches Oxyd durch das blosse Kochen mit Wasser. Sollten nicht diese Umwandlungen häufig durch Spuren von in den Niederschlägen zurückgebliebenen Säuren oder Alkalien, wie diess bei den natürlichen Producten der Fall sein kann, begünstigt werden?

Das schlagendste Beispiel dieser freiwilligen Modificationen giebt uns das äpfelsaure Bleioxyd, welches, als amorphe Substanz niedergeschlagen, nach längerem ruhigen Stehen einen besonders auffallenden krystallinischen Zustand annimmt. Dieses Salz, aus concentrirten Lösungen in der Hitze gefällt, ist weich, harzartig, dem weichen Schwefel ähnlich, zeigt aber nach längerer Zeit eine merkwürdige Veränderung im Bruch.

In diesem weichen Zustand, welcher dem des in der Hitze erweichten Glases entspricht, haben die Moleküle keine hinreichende Beweglichkeit, wodurch die freie Krystallisation gehindert wird. Desshalb verliert aber der Körper nicht die Tendenz zu krystallisiren; als Beweis dafür dient das Glas, welches, längere Zeit im flüssigen

Zustande erhalten, entglast wird; ferner die Schlacken, welche in grossen Massen heiss erhalten, glasartig nach Aussen erscheinen, im Innern aber verschiedene, gewissen körnigen Gesteinen ähnliche Veränderungen zeigen; die Glasthränen, welche ohne Mitwirkung der Wärme beim einfachen Erschüttern zerbrechen; eiserne Achsen, bei welchen in Folge lang andauernder Erschütterungen sich die fasrige Structur in eine krystallinische umgewandelt; der Gerstenzucker, welcher oberflächlich eine krystallinische Form annimmt.

Es ist wichtig, dass bei derartigen Umwandlungen, unabhängig von der Wirkung gewisser starker Säuren und Basen, welche nur als Uebertragungsmittel dienen, die Wärme von besonderem Einflusse ist. So wird die Bildung der krystallinischen Kieselconcretionen des Geysers und die der Kalkconcretionen in den Dampfkesseln, welche an Härte den natürlichen dichten Kalksteinen vergleichbar sind, durch eine hohe Temperatur begünstigt. Es ist indess diese Temperatur nicht als die *conditio sine qua non* dieser Umwandlungen zu betrachten; die Zeit kann dieselbe ersetzen.

Wir müssen demnach bei Betrachtung der in den Muschelschalen krystallisirten Kieselconcretionen und der schönen Quarzkrystalle, welche die inneren Höhlen des Feuersteines überziehen, annehmen, dass der in die Muscheln oder in die Höhlen der Kreide eingesickerte Kieselteig sich zusammengezogen hat, und an den Stellen, wo die Wirkung am langsamsten war, die gelatinöse Kieselsäure sich freiwillig in Krystalle umgewandelt hat.

Es kann auf solche Weise eine grosse Anzahl halbkrystallinischer Infiltrationen und überhaupt die Bildung der Geoden erklärt werden, bei welchen der äussere Theil nur wenig krystallinisches Ansehen hat, während das Innere die schönste Krystallisation zeigt.

Allgemeine Betrachtungen über die Krystallisation. Durch meine Mittheilungen veranlasst, machte Daubrée bekannt, dass es ihm gelungen ist, mehrere mineralische Substanzen, welche er während eines Monates in Berührung mit Wasser bei 400° erhitzte, in den natürlich vorkommenden

Formen krystallisirt zu erhalten; diese Thatsache bestätigt meine theoretischen Ansichten.

Ich beobachtete nämlich seit mehreren Jahren, dass in den Hochdruckkesseln beim Auflösen von Feuersteinnieren durch alkalische Laugen, in Folge gewisser Reactionen mehrere krystallisirte Producte sich bildeten, welche bei gewöhnlicher Temperatur oder sogar bei 100° nur amorph waren.

Einige Versuche, die ich in starken eisernen Röhren bei Glühhitze machte, sind misslungen, theils wegen der Schwierigkeit die richtige Hitze zu finden und zu erhalten, theils wegen der Reaction des Eisens selbst bei so hoher Temperatur. Ich werde dieselben Versuche in Platinröhren wiederholen.

Ich habe oben zu beweisen gesucht, dass der Uebergang der amorphen oder weichen Substanzen in krystallinische eine viel mehr verbreitete Thatsache ist, als man bis jetzt angenommen hat. Den frühern Beispielen könnte ich noch hinzufügen, dass Messingdrähte krystallinisch und spröde wurden, nachdem sie ein Jahr zum Oeffnen und Schliessen der oberen Theile von Kirchenfenstern gedient haben; dass zinnerne Orgelpfeifen in ihrer Textur d. h. Krystallisation verändert wurden, dass endlich alle metallischen Körper, welche einem fortwährenden Schwingen unterworfen sind, wie die Dräthe der Kettenbrücken, Telegraphendrähte, Klaviersaiten, die Bronze zu Schiffsbeschlag, diese Tendenz zu krystallisiren äussern. Endlich erwähne ich noch in Bezug auf den Uebergang der Körper aus dem weichen in den krystallinischen Zustand die von Moos beobachtete interessante Erscheinung, dass aus einem teigförmigen Goldamalgam sich nach mehreren Jahren grosse und sehr schöne Krystalle ausgeschieden haben. Man kann endlich bei vielen Kalkstalactiten und Stalagmiten beobachten, dass die durch die Entstehung derselben bedingte Schichtung vollständig verschwunden ist und bis in grosse Tiefe hinein leicht spaltbare rhomboëdrische Krystalle vorhanden sind, welche von der Masse *getrennt*, durchaus nichts zeigen, was auf ihre Entstehung

durch allmähliches Absetzen concentrischer Ringe schliessen lässt.

Aehnliche Stalactiten von Kochsalz beobachtete ich in Villefranque bei Bayonne.

Die Bildung von grossen Krystallen in einer Masse, welche durch Absetzen von concentrischen Schichten entstanden ist, scheint mir eine Folge der Molekularbewegungen zu sein, welche in der Masse während ihres Weichseins statt gehabt haben. Die fast absolute Luftruhe, die Constanz der Temperatur und des Feuchtigkeitszustandes am Orte der Bildung jener Ablagerungen, die mole kulare Trägheit endlich, welche bei vielen Erscheinungen eine noch mysteriöse Rolle spielt, sind Umstände, welche dazu beitragen, die Möglichkeit der besprochenen Umwandlungen zu begreifen.

Das Krystallisiren mineralischer Substanzen aus Gangarten oder teigigen Massen ist eine bekannte Thatsache. Es bilden sich auf verschiedenen Punkten der Masse Anziehungspunkte, wo die Mineralsubstanz krystallisirt und sich nach und nach vergrössert durch Absorption des Stoffes nach einer bestimmten Richtung.

Bei der Bildung mancher Krystalle auf der Oberfläche von Mineralsubstanzen anderer Art und der krystallinischen Geoden, welche eine grosse Anzahl von Stalactiten oder andere aus dem weichen Zustand entstandene Körper zeigen, muss man noch eine Wirkung der Capillarität annehmen. Zur Unterstützung dieser Ansicht dient folgende Thatsache. Ich habe Stücke von irisirendem Thon aus der Kochsalzgrube bei Villefranque in einem Glasgefässe eingeschlossen; nach mehreren Monaten bemerkte ich auf der Oberfläche des Thones schöne octaëdrische Kochsalzkrystalle, deren Seitenlänge bis 4 Mm. betrug. Man kann hier annehmen, dass die Capillarität und eine langsame Verdunstung, in Folge der Porosität des Thons und der Temperaturänderungen während des Tages und der Nacht, so wirkten, dass sie die Mineralsubstanz in Bewegung brachten.

Diese durch die Capillarität hervorgerufene Bewegung der Mineralsubstanz kann übrigens häufig sehr eigenthüm-

liche Modificationen veranlassen. So habe ich in derselben Steinsalzgrube Efflorescenzen von reinem Chlornatrium beobachtet, welche in perlglänzenden Fasern von 5—6 Cm. Länge erschienen.

Ueber das Festwerden der Mörtel und hydraulischen Kalke durch Verkieselung. Die früher entwickelten Betrachtungen über das Erhärten der wasserhaltigen Mineralsubstanzen lassen sich speciell auf die Kalk- und Magnesiasilicate oder Aluminate sowie auf die kieselsaure Thonerde anwenden und führen zu der Erklärung des allmählichen Erhärtens der hydraulischen Mörtel im Innern der Mauerwerke und ohne Mitwirkung der Kohlensäure der Luft.

Bei der ersten Einwirkung des Wassers auf die Mörtel bilden sich Hydrate; wie beim gebrannten Gypse. Das allmähliche Zusammenziehen folgt erst später und man kann sagen, dass die daraus folgende Erhärtung um so bedeutender wird, je mehr Kieselsäure oder Thonerdehydrat sich gebildet und je langsamer die Contraction stattgefunden hat.

In Beziehung auf die verschiedenen Verbindungen, aus welchen die hydraulischen Mörtel bestehen, habe ich folgende Beobachtungen gemacht.

Die Auflösungen von kieselsaurem Kali und Natron, angewendet zur Bildung eines consistenten Teiges mit Thonerde, Thonerdesilicat, und hauptsächlich mit kaustischer oder kohlensaurer Magnesia geben den natürlichen Silicaten, dem Feldspathe, Talkschiefer, Magnesit u. s. w. entsprechende Verbindungen, welche in Hydrate übergegangen, sich beim Ruhen und langsamen Trocknen zusammenziehen, sehr hart, halb durchsichtig und vom Wasser schwer angreifbar werden. Kali oder Natron geht in diese Verbindungen so ein, dass sie eine gewisse Aehnlichkeit mit dem thon- oder magnesiahaltigen Porcellanteig erhalten. Diese Teige, welche durch Zusatz von feinem Sande oder jeder anderen nicht plastischen Substanz weniger zum Reissen geneigt werden, können zu sehr harten und an der Luft unveränderlichen Gegenständen geformt werden.

Wenn man diesen wasserhaltigen Silicaten zerfallenen Kalk zusetzt, so erhält man Silicate mit drei Basen, welche im Wesentlichen die Eigenschaften der hydraulischen Mörtel besitzen.

Bringt man statt einem Gemisch von Aetzkalk und gebrannter oder gewöhnlicher Magnesia gewisse Dolomite, oder noch besser, geglühte und gepulverte dolomithaltige Kreide, nebst Sand oder Puzzolane, mit einer Lösung von kieselsaurem Kali oder Natron zusammen, so erhält man ausgezeichnete hydraulische Mörtel. Diese Mörtel widerstehen der Einwirkung der Luft und des Wassers und scheinen mir für Meerbauten besser geeignet als die Kalkmörtel.

Vicat, Sohn, hat, von der Beobachtung ausgehend, dass kieselsaure Magnesia von den Magnesiasalzen nicht wie der kieselsaure Kalk angegriffen wird, vorgeschlagen, einen aus gebrannter Magnesia und künstlicher Puzzolane, d. i. gebranntem Thon, zusammengesetzten Mörtel für Wasserbauten im Meere anzuwenden. Der hohe Preis der Magnesia hat bis jetzt verhindert, dieses Verfahren zu prüfen.

Da ich fand, dass die wasserhaltigen Silicate des Kalkes und der Magnesia nicht ganz unlöslich in Chlornatriumlösung sind, die Doppel- oder dreifachen Silicate von Kalk und Magnesia, oder Kalk, Magnesia und Thonerde aber viel unlöslicher sind, so habe ich geglühten Dolomit dem Mörtel direct zugesetzt und durch Zusatz von Alkalisilicat einen Grad von Härte erreicht, welcher durch künstliche Puzzolane nicht zu erreichen ist.

Bei diesen Versuchen war es mir nicht nur um die geringe Löslichkeit der Doppelsilicate des Kalkes und der Magnesia im Meerwasser zu thun, sondern auch um gewisse Eigenschaften der alkalischen Silicate, die ich im Folgenden besprechen will.

Die meisten Salze des Meerwassers müssen unsere Bauten im Meere vor jedem Angriff schützen, wenn der angewendete Mörtel lösliche Alkalisilicate enthält, oder wenn die Bauten mit Cämenten überstrichen werden, welche einen Ueberschuss an diesem Silicate enthalten.

Es bildet sich zunächst durch die Zersetzung des Chlormagnesiums und der schwefelsauren Magnesia eine Schicht von kieselsaurer Magnesia, mit welcher sich die Wasserbauten überziehen; der schwefelsaure Kalk setzt sich mit dem Alkalisilicate in Kalksilicat um und diese sämmtlichen neuen Verbindungen werden vom Meerwasser schwierig angegriffen.

In Bezug auf die zerstörende Wirkung des Kochsalzes, beobachtete ich, dass eine in demselben Grade wie das Meerwasser verdünnte Kochsalzlösung, die Kieselsäure oder eine noch nicht bestimmte kieselsaure Verbindung des Kali's oder Natrons langsam fällt. Diese Fällung geschieht unmittelbar bei einer grösseren Concentration, bei einem Gehalte von etwa 5 Procenten.

Das Chlorkalium verhält sich anders; es werden dadurch kaum einige Flocken Kieselsäure aus concentrirten Lösungen gefällt, während unter denselben Umständen eine eben so concentrirte Chlornatriumlösung das Festwerden der Masse bewirken würde. Die beiden Chlorüre wirken in analoger Weise auf die Verbindungen des Kali's mit Thonerde, Zinn- und Zinkoxyd. In gewissen Fällen könnte die chemische Analyse diese merkwürdige Eigenschaft mit Vortheil benutzen.*)

---

*) Die Kali- und Natronaluminate verhalten sich in den meisten Fällen wie die Silicate. Sie werden von der kohlensauren Magnesia zersetzt, unter Bildung eines Productes, welches im Wasser hart wird, aber doch in geringerem Grade als das Magnesiasilicat.

Diese Aluminate können zum Erhärten der porösen Kalksteine benutzt werden, letztere müssen aber zuvor mit kieselsaurem Kali getränkt werden, um dadurch eine Art von künstlichem Feldspath in ihren Poren zu erzeugen. Dieselbe Reaction kann auch zur Erhärtung des Gypses benutzt werden; dieser überzieht sich nach dem Tränken mit den Silicaten, mit salzigen Efflorescenzen, welche durch Wasser leicht entfernt werden. Der gegossene Gyps, auf diese Weise behandelt, so dass ein Theil der Schwefelsäure durch Thonerde und Kieselsäure ersetzt ist, erhält nach und nach eine grosse Härte. Die Flächen erhalten sich gut, wenn die Thonerde- und Kieselsäurelösungen kalt und wenig concentrirt angewendet wurden.

Hinsichtlich der Anwendung dieser Silicate in der Malerei bemerke ich, dass die meisten Mineralfarben, wie Ocher, Ultramarin

Um zu erkennen, wie weit man die grosse Verwandtschaft der Magnesia zur Kieselsäure bei der Anwendung der natürlichen Producte benutzen kann, habe ich eine grosse Anzahl magnesiahaltiger Kalke, die aus verschiedenen Dolomiten durch Glühen gewonnen waren, der Verkieselung unterworfen. Die besten Resultate gaben die Dolomite von Traverselles in Piemont, die dolomitische Kreide von Igornay bei Autun, und die von Baynes (Seine-et Oise).

Die Anwesenheit eines Ueberschusses von Kalk in den Dolomiten und von etwas Thon scheint von Vortheil zu sein, es ist aber nothwendig, den geglühten Dolomit vollständig in Hydrat übergehen zu lassen und erst dann die Kieselsäurelösung anzuwenden.

Ich habe mich ferner durch zahlreiche Versuche überzeugt, dass mit Ausschluss der Magnesia, gute hydraulische Mörtel erhalten werden können, wenn mit dem Kalk, nebst Sand und den Alkalisilicaten auch etwas Thon zusammengebracht wird. Ich habe mit einem Mörtel aus 30 Theilen Kalk, 50 Sand, 15 Thon und 5 gepulvertem kieselsauren Kali bestehend, ganz dichte Wasserbehälter construirt.

Es erhalten somit die Mörtel eine bedeutende Härte bei Anwendung von 5 p.C. trocknem kieselsauren Kali oder der äquivalenten Menge in Lösung. Diese Menge kann jedoch variiren, je nach dem Grade der Hydraulicität, den man erhalten will. Es ist dabei vortheilhafter, die Alkalisilicate als sehr feines Pulver anzuwenden; ihre Wirkung ist zwar langsamer, aber eine allmähliche, die Erhärtung der verkieselten Mörtel wird schliesslich bedeutender und die Arbeit ist leichter. Man muss übrigens das rasche Aufblähen des Mörtels vermeiden, wodurch dieser letztere nach längerer Zeit eine gewisse Porosität erhält, und es kann in dieser Beziehung von Nutzen sein,

---

und selbst der schwefelsaure Baryt, eine gewisse Menge Kali oder Natron binden, wie diess bei der Verkieselung der Kalksteine stattfindet.

wenig lösliche Alkalisilicate anzuwenden, wenn es sich nicht um eine rasche Erhärtung handelt.

Bei Wasserbauten im Meere muss man für die äusseren Theile, welche in unmittelbare Berührung mit dem Meerwasser kommen, einen Ueberschuss an Alkalisilicat anwenden, um die inneren Theile besser zu schützen. Diese Alkalisilicate können, wenn ihre Anwendung eine grössere Verbreitung finden wird, im Grossen dargestellt, für sehr mässige Preise erhalten werden.

XXXV.
Notizen.

1) *Vorläufige Notiz über einen Bestandtheil des Krappspiritus.*

Von Dr. Gunning in Utrecht.

Wenn die nach der Gährung des zuckerhaltigen Krappwaschwassers erhaltene Flüssigkeit destillirt wird, bemerkt man an den zuerst übergehenden Portionen einen starken, eigenthümlich stechenden, den des Alkohols fast gänzlich verdeckenden Geruch. Wegen dieses Geruches wurde dieser Theil des Destillats von den Fabrikanten anfänglich für einen andern Stoff als Alkohol gehalten, und es entstand daraus eine Controverse mit den Verwaltungsbehörden über die Besteuerbarkeit des Fabrikats. Ich wurde zur Entscheidung dieser Frage durch das Finanzministerium aufgefordert, und habe bei meiner Untersuchung constatirt, dass es weiter Nichts als gewöhnlicher Alkohol ist, nur begleitet von einer stark riechenden Substanz, deren Quantität im vorliegenden Falle aber nicht ein Procent des Ganzen erreichte.

Wenn man die fragliche Flüssigkeit zu wiederholtenmalen destillirt und jedesmal nur die zuerst übergehende Portion auffängt, concentrirt sich der Geruch beträchtlich, während der Kochpunkt sinkt, selbst weit unter den des

wasserfreien Alkohols. Wie concentrirt aber das Destillat sein mag, es wird durch Vermischung mit Wasser oder Salzlösungen Nichts daraus abgeschieden. Löst man aber bis zur Sättigung Chlorcalcium darin auf, und destillirt man wieder das bei 70° Flüchtige davon ab, so wird jetzt das Destillat durch Vermischung mit einer starken Chlorcalciumlösung meistens trübe, und es sondert sich an der Oberfläche eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit ab, welche obenerwähnten Geruch im stärksten Maasse besitzt. Durch wiederholte Waschungen mit Chlorcalciumlösung wird sie von dem Rest des Alkohols, durch Destillation über gebrannten Kalk von Wasser befreit. In diesem Zustande scheint sie ein bisher nicht bekannter Körper aldehydartiger Natur zu sein. Der Geruch erinnert nämlich an den des Aethylaldehyds und zugleich an den der sogenannten Lampensäure, und, obwohl sie Silbersalze nicht reducirt, ist ihr bald zu erwähnendes Verhalten zu kaustischem Natron so charakteristisch, dass diese Meinung dadurch vorläufig gerechtfertigt scheint.

Ich habe nur eine sehr kleine Quantität dieses Körpers sammeln können, wiewohl mehrere Liter des Alkohols darauf verwendet wurden, und ich bin desshalb nicht in der Lage gewesen, ihn einem genaueren Studium zu unterwerfen. Bis auf die Gelegenheit zur nähern und umfassenderen Untersuchung kann ich über denselben nur folgende Data mittheilen. Sein Kochpunkt liegt zwischen 66 und 73°, sein spec. Gew. ist ungefähr 0,876 (Temp. 6,5° C.) Diese Zahlen sind noch etwas unsicher und nur annähernd, weil sie aus Bestimmungen mit zu kleinen Quantitäten abgeleitet wurden. Er ist sehr brennbar und brennt mit stark leuchtender Flamme, löst sich ziemlich leicht in Wasser, und mischt sich mit Alkohol, Aether, Benzol u. dergl. Sein Geschmack ist brennend, unangenehm.

Englische Schwefelsäure verkohlt ihn bei gewöhnlicher Temperatur, Salpetersäure oxydirt ihn heftig, unter den Producten der Zersetzung konnte keine Oxalsäure nachgewiesen werden. Ob er sich mit Ammoniak und mit doppelt-schwefligsauren Alkalien verbindet, hat noch nicht bestimmt werden können. Mit kaustischen Alkalien zusam-

mengebracht, färbt er sich alsbald und bei gewöhnlicher Temperatur gelb bis braun, welche Farbe nach längerem Stehen oder sogleich beim Erwärmen dunkler wird, während sich ein harziger, in der kochenden Flüssigkeit zusammenballender, in Alkohol sich lösender Stoff ausscheidet. Während der Reaction verschwindet der unsprüngliche Geruch, und statt dessen entwickelt sich ein heftig stechender, empyreumatischer Geruch. Wird die dunkle Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so wird noch eine ansehnliche Menge des harzigen Körpers gefällt. Die bei Erhitzung entweichenden ebenfalls stechend riechenden Dämpfe haben keine saure Reaction.

---

2) *Ueber die künstliche Erzeugung des Boracits.*

Von Heintz.

(Aus den Ber. der Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. Juli 1860)

Nachdem vielfache Versuche den Boracit auf nassem Wege darzustellen misslungen waren, veranlasste der Verf. Hrn. stud. phil. Richter zu mehreren Versuchen, ihn auf trocknem Wege zu erzeugen. Die Methode, welche diesen wirklich zum Ziele führte, war folgende: Eine Mischung von wasserfreiem Chlormagnesium mit vielem Chlornatrium wird in einem Platintiegel mit Zusatz von Borsäure und Magnesia, beide in wasserfreiem Zustande, in einem Windofen heftig geglüht. Man trägt Sorge, dass die geschmolzene Masse möglichst langsam erkaltet, zieht sie dann zuerst mit Wasser aus und bringt endlich das darin nicht lösliche Pulver in kalte concentrirte Salzsäure, womit man es mehrere Tage stehen lässt. Sollten in demselben noch Spuren prismatischer Krystalle erkennbar sein, so giesst man nochmals frische concentrirte Salzsäure darauf, und lässt es von Neuem einige Tage stehen. Dann bringt man das Pulver auf ein Filtrum und wäscht es mit Wasser vollkommen aus.

Die zur Gewinnung des Boracits geeignetsten Verhältnisse der bei dem Versuch zu verwendenden Substan-

zen sind folgende: die Mischung von Chlornatrium und Chlormagnesium, die als Lösungsmittel dient, muss in starkem Ueberschuss angewendet werden. Wenn man etwa auf drei Atome Magnesia vier Atome Borsäure jenem Gemisch von Chlormetallen zumischt, so entstehen zwar verhältnissmässig nur wenig Boracitkrystalle, und sehr viel eines prismatisch-krystallinischen Körpers, aber jene Krystalle sind so gross, dass man sie mit Leichtigkeit unter dem Mikroskop als reguläre Krystalle erkennen kann. Hat man dagegen nur halb so viel Magnesia im Verhältniss zur Borsäure angewendet, so ist fast nur Boracit und nur wenig des prismatischen Körpers entstanden, die Krystalle des Boracits sind aber sehr klein, und unter dem Mikroskop nur schwer erkennbar.

Der in der oben angegebenen Weise dargestellte Boracit ist ein sandiges Pulver, das nicht nur die Krystallform des natürlichen, sondern auch seine Eigenschaften und Zusammensetzung besitzt. Selbst die Pyroelektricität desselben gelang mir nachzuweisen und zwar in der Weise, in welcher Brewster*) die Entstehung von Elektricität beim Erwärmen von Turmalinpulver dargethan hat.

Bei der Untersuchung des prismatisch-krystallisirenden Körpers, der sich neben dem Boracit bildet, fand sich, dass er aus Borsäure und Magnesia bestand. Es war jedoch nicht möglich, ihn vollkommen rein von Boracit zu erhalten. Eine unvollkommene Trennung wurde durch Abschlämmen erreicht, wobei der schwerere Boracit zumeist zurückblieb. Das abgeschlämmte Pulver trennte Hr. Richter noch in ein leichteres und ein schwereres und analysirte sie. Der Chlorgehalt war das Mittel, die noch darin enthaltene Menge Boracit zu berechnen. Es fand sich, dass das leichtere Pulver nach Abrechnung des Boracits der Formel $4BO_3 + 7MgO$, das schwerere der Formel $4BO_3 + 5MgO$ gemäss zusammengesetzt war. Der Verf. vermuthet jedoch, dass beide noch Gemische der Verbindungen $BO_3 + 2MgO$ und $BO_3 + 1MgO$ waren, von denen erstere

*) Pogg. Ann. II, 303.

in dem feineren, letztere in dem gröberen Pulver vorwaltete.

Hält man den Umstand, dass es nicht gelungen ist, den Boracit auf nassem, leicht aber, ihn auf trocknem Wege darzustellen, mit der Beobachtung von Potyka*) zusammen, dass der Boracit an der Luft sehr langsam in Stasfurtit übergeht, indem er Wasser aufnimmt, so dürfte wohl in Betreff der Bildung des natürlichen Boracits die Frage aufgeworfen werden können, ob nicht der Gyps, in welchen man ihn eingelagert findet, natürlich auf nassem Wege aber erst nach Bildung des Boracits auf feurigem Wege entstanden sein könnte.

---

3) *Zur Bestimmung des Thonerdegehalts in Alaun, schwefelsaurer Thonerde etc.*

Gelegentlich einiger Alaununtersuchungen für technische Zwecke bedienten sich Dr. E. Erlenmeyer und Dr. G. Lewinstein (Zeitsch. f. Chem. u. Pharm.) neben der Gewichtsanalyse auch der in Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethoden S. 358 angegebenen Bestimmungsweise. Statt des Ammoniaks, welches Mohr als Acidimeter anwendet, versuchten sie auch das Kali. Es ergab sich, dass die verbrauchte Menge des Acidimeters der nach der Gewichtsanalyse erforderten um so näher komme, je verdünnter die Alaunlösung dem Kali oder Ammoniak dargeboten wird. Wahrscheinlich weil in verdünnterer Lösung die basisch-schwefelsaure Thonerde immer basischer wird, also mehr Schwefelsäure zur Sättigung kommt. Titrirt man blau und kocht, so wird die Flüssigkeit wieder roth, aber man erreicht auch bei langem Kochen keine vollständige Zersetzung der basisch-schwefelsauren Thonerde.

Sie hielten es für möglich, die Bildung von basisch-schwefelsaurer Thonerde ganz zu vermeiden, wenn sie in eine pipettirte Menge normaler Kalilauge die Alaunlösung

---

*) Pogg. Ann. CVII. 433.

aus einer Bürette zulaufen liessen; aber wider Erwarten fielen hier die Resultate, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, noch schlechter aus.

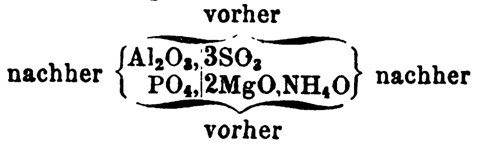
Es lag nun nahe, die schwefelsaure Thonerde in Chloraluminium überzuführen, weil das basische Chloraluminium durch Ammoniak wie durch Kali vollständig und leicht zersetzt wird. Diese Ueberführung lässt sich bekanntlich sehr einfach bewerkstelligen, wenn man den Alaun mit Chlorbaryum zersetzt. Da Chlorbaryum nicht auf Pflanzenfarben reagirt, so braucht man einen Ueberschuss nicht ängstlich zu vermeiden. Ferner ist es nicht nöthig, vor der Titration den Niederschlag vom Baryumsulfat zu entfernen, im Gegentheil bildet er einen sehr vortheilhaften Hintergrund für die Erkennung des Farbenwechsels. Die Bestimmungsmethode ist hiernach von selbst verständlich.

Es wurde eine Reihe von Analysen nach dieser Methode ausgeführt; die Resultate waren befriedigend.

Die Prüfung anderer Thonerdesalze, z. B. des schwefelsauren Salzes, welches ebenfalls in der Technik Anwendung findet, hat meist ihre Schwierigkeiten, weil dieselben fast immer überschüssige Säure enthalten.

Mohr macht a. a. O. darauf aufmerksam, dass man sich von der Neutralität eines Thonerdesalzes nicht wie von der anderer ebenfalls sauer reagirender Metallsalze überzeugen könne. Wir glauben ein Mittel gefunden zu haben, welches eine qualitative Prüfung möglich macht und vielleicht auch für die Titration der freien, neben der gebundenen Säure benutzt werden kann.

Bringt man zu einer Lösung von neutralem Alaun einen Ueberschuss frischgefällten, (oder doch noch feuchten) reinen phosphorsauren Bittererdeammoniaks oder eines anderen neutralen Phosphats einer alkalischen Erde und kocht einige Zeit, so erhält man eine vollständig neutral reagirende Flüssigkeit.



Setzt man vorher nur einen Tropfen Normalschwefelsäure zu, so reagirt die Flüssigkeit nach dem Kochen dentlich sauer.

Für die Titration wäre es nöthig der sauer reagirenden Flüssigkeit Chlorcalcium zuzusetzen und dann mit N.Kali zu titriren, ebenso wie es C. Clemm für die Bestimmung der freien Säure des Superphosphats vorschreibt.

Analytische Belege.

Der Kalialaun enthält 10,83 p.C. Thonerde.

			°/₀ Thonerde.
2,6503 Grm. reiner Alaun brauchten	15,22	C.C. N.Kali	= 9,86
1,6655 „ „ „ „	10,3	„ „	= 10,62
2,2141 „ „ „ „	13,36	„ „	= 10,35
1,5849 „ „ „ „	9,92	„ „	= 10,76
		Mittel der 4 Versuche:	= 10,39

Eine Alaunlösung, die in 1 C.C. 0,02248 Grm. Alaun enthielt, gab im Mittel aus 3 Versuchen: 9,02 p.C.

Alaunlösung (1 C.C. = 0,02248 Gr.) mit Chlorbaryum zersetzt, gab im Mittel aus 4 Versuchen: 10,78 p.C.

Eine Alaunlösung von unbekannter Stärke gab im Durchschnitt: 0,1782 Gr.

Eine Gewichtsanalyse gab in 50 C.C. 0,1789 Gr. Thonerde.

Eine Alaunlösung mit 5 C.C. N.Schwefelsäure versetzt, und auf die oben angegebene Weise behandelt, brauchte 5,05 C.C. N.Kali zum Blau titriren, eine zweite Probe mit 10 C.C. N. SO_3 forderte 10,2 C.C. N.Kali.

Anwendung der Methode.

Will man durch die Titration den Gehalt an Thonerde in Procenten finden, so muss man, da 1 C.C. N.Kali 0,01717 Al_2O_3 entspricht, 1,717 Gr. des zu prüfenden Alauns abwägen, es entsprieht alsdann jeder C.C. Kali einem p.C. Thonerde, will man dagegen, wie es Mohr a. a. O. vorschlägt, auf reinen Alaun beziehen, so muss man 15,854 Grm. abwägen, damit jeder C.C. N.Kali 1 p.C. Alaun entspricht, oder 7,927 Grm., in welchem Falle je 1 C.C. verbrauchtes N.Kali 2 p.C. Alaun anzeigt.

Im ersteren Falle setzt man eine Lösung von 2 Grm. krystallisirten Chlorbaryum zu, im letzteren Falle eine Lösung von 20 resp. 10 Grm. Die Verf. fanden auf diese Weise bei zwei untersuchten Alaunsorten den Gehalt an reinem Alaun 98,8 resp. 99,2 p.C.

XXXVI.

Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

Von

Prof. **C. F. Schönbein** in Basel.

(Aus d. Sitzungsber. d. Königl. bayer. Acad. d. Wissensch. vom 21. Juli 1860.)

I.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Hämatoxylin.

In einer meiner letzten Mittheilungen ist gezeigt worden, dass der Sauerstoff in seinen drei verschiedenen Zuständen ungleich gegen die Brenzgallussäure, Gallussäure und Gallusgerbsäure sich verhalte, nämlich nur ⊖, nicht aber ⊕ oder O als solche auf diese organischen Materien oxydirend einwirke und bei ihrer scheinbar durch O bewerkstelligten Oxydation ⊕ zum Vorschein komme, d. h. Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde.

Obwohl in mancher Hinsicht die genannten Säuren von dem im Blauholz enthaltenen Chromogen verschieden sind, so gleichen sich diese Substanzen doch darin sehr stark, dass, in Wasser gelöst, sie Sauerstoff aufnehmen, langsam für sich allein, rasch bei Anwesenheit alkalischer Salzbasen. Diese Aehnlichkeit des Verhaltens liess vermuthen, dass die Oxydation des Hämatoxylins wie diejenige der Brenzgallussäure u. s. w. zu Stande komme, und die nachstehenden Angaben werden zeigen, in wie weit meine Vermuthung gegründet war.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffs zum Hämatoxylin.

Weisses Filtrirpapier, getränkt mit einer concentrirten Lösung des Hämatoxylins in Aether, erscheint, nachdem getrocknet, nur sehr schwach röthlich-gelb gefärbt; eingeführt in stark ozonisirte Luft färbt sich solches Papier

Papier schnell: erst rothgelb, dann braunroth, endlich wieder farblos werdend, stark sauer schmeckend und feuchtes Lakmuspapier lebhaft röthend. Noch rascher zeigen diesen Farbenwechsel die mit Wasser befeuchteten Streifen des Chromogen haltigen Papieres, welche desshalb auch als ein sehr empfindliches Ozonreagens dienen können.

Gepulvertes Hämatoxylin, auf einem Uhrschälchen der Einwirkung stark ozonisirter Luft (in einem Ballon) ausgesetzt, färbt sich bald braunroth (wie Eisenoxyd), wird feucht, zerfliesst zu einer braunen Masse, die erst zäh ist, dann dünnflüssiger, heller, endlich farblos wird und nun stark sauer schmeckt. Die wässrige Lösung dieser sauren Materie giebt mit Kalkwasser einen weissen Niederschlag, der bei Zusatz von Salz- oder Salpetersäure wieder verschwindet, was auf Kleesäure schliessen lässt.

Kaum wird es nöthig sein, ausdrücklich zu erwähnen, dass ein Strom ozonisirter Luft, durch die wässrige Lösung des Hämatoxylins geleitet, unter Verschwinden von $\ominus$ dieselbe rasch färbt und gerade so wie das feste Chromogen verändert.

Aehnlich dem freien — wirkt auch das gebundene $\ominus$ kräftigst oxydirend auf das Hämatoxylin ein, wie schon daraus erhellt, dass die wässrige Lösung des Chromogens durch sämmtliche Ozonide selbst bei gewöhnlicher Temperatur tief gefärbt wird. Bequem zeigt man diese Einwirkung an dem vorhin erwähnten Hämatoxylin haltigen Papier, welches erst mit Wasser befeuchtet und dann mit den festen Ozoniden: den Superoxyden des Mangans, Nickels u. s. w. in Berührung gesetzt wird. Unter diesen Umständen färben sich die mit den Ozoniden belegten Stellen des Papieres rasch roth, gelbbraun u. s. w., je nach der Natur des $\ominus$-haltigen Körpers. Mangan- und Nickelsuperoxyd z. B. verursachen einen violetten —, Bleisuperoxyd einen gelbbraunen Flecken, und taucht man das präparirte Papier in die stark verdünnte Lösung eines Hypochlorites oder der Uebermangansäure, so färbt es sich augenblicklich tiefroth, in verdünnter Eisenoxydsalzlösung tiefviolett, in gleichbeschaffener Chromsäure braunroth u. s. w. Versteht sich von selbst, dass auch die

wässrige Lösung des Hämatoxylins beim Zusammenbringen mit den Ozoniden sofort in gleicher Weise verändert wird und letztere hierbei ihres ⊖-Gehaltes verlustig gehen. So z. B. werden die Eisenoxydsalze durch das gelöste Chromogen augenblicklich in Oxydulsalze verwandelt.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffs zum Hämatoxylin.

Die wässrige Lösung des Chromogens mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, bleibt anfänglich ungefärbt und eben so wird das Hämatoxylin vom wässrigen HO_2 farblos gelöst; damit jedoch diese Wirkungslosigkeit stattfinde, ist unerlässlich, dass HO_2 nicht die geringste Spur einer alkalischen Substanz enthalte; denn ist eine solche vorhanden, so tritt sofort tiefe Färbung ein. Das Gemisch von Hämatoxylinlösung und HO_2, auch wenn abgeschlossen von der Luft, färbt sich allmählich violett, indessen doch nur schwach und langsam und nach Tagen noch lässt sich darin sowohl HO_2 als Hämatoxylin nachweisen.

Wie HO_2 verhält sich das ⊕-haltige Terpentinöl, welches, wie reich es auch an ⊕ sein mag, die Chromogenlösung nur schwach und langsam färbt.

Verhalten des neutralen Sauerstoffes zum Hämatoxylin.

In trockenem gewöhnlichen Sauerstoff bleibt das gleichbeschaffene Chromogen unverändert, befeuchtet wird es, wie anfänglich im ozonisirten Sauerstoff, braunroth und zwar im Lichte ungleich rascher, als in der Dunkelheit, alles Uebrige sonst gleich, wie schon daraus zu ersehen, dass Chromogen haltige Papierstreifen in der besonneten Luft viel schneller als in der dunkeln sich färben. Die farblose wässrige Lösung des Hämatoxylins, mit O bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gesetzt, wird nach und nach roth und erscheint nach 24 Stunden tief gefärbt. Sehr wesentlich wird die Färbung durch Erwärmung beschleunigt, so dass farblose Hämatoxylinlösung bei 100° in einer Minute sich eben so tief färbt, als bei gewöhnlicher Temperatur in einem Tag.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, in einer solchen gefärbten Flüssigkeit HO_2 nachzuweisen, unter etwas ver-

änderten Umständen werden aber bei der Einwirkung von O auf gelöstes Hämatoxylin bemerkliche Mengen Wasserstoffsuperoxydes gebildet, wie nachstehende Angaben zeigen werden.

Schüttelt man 100 Grm. wässriger Hämatoxylinlösung (ein Tausendtel Chromogen enthaltend) in einer litergrossen Flasche mit fünf bis sechs Tropfen concentrirter Natronlösung und atmosphärischer Luft so lange lebhaft zusammen, bis die Flüssigkeit tief kirschroth gefärbt erscheint (was im Laufe einer halben Minute geschieht) und übersäuert man sie sofort ein wenig mit verdünnter SO_3, so wird ein gelbgefärbtes Gemisch erhalten, welches folgende Wirkungen hervorbringt:

1) Reiner Aether, mit dem gleichen Volumen unseres Gemisches und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, färbt sich noch deutlich lasurblau und behandelt man den gleichen Aether einige Male mit frischen Antheilen des Gemisches und gelöster Chromsäure, so erscheint er auf das Tiefste gebläut.

2) Das Gemisch entfärbt die Kalipermanganatlösung unter noch bemerkbarer Entbindung von O-Gas.

3) Das Gemisch, mit Indigolösung bis zu merklich starker Grünung versetzt, wird für sich allein nur allmählich wieder gelb, rasch dagegen bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

4) Durch kurzes Schütteln mit Platinmohr, Bleisuperoxyd u. s. w. verliert das Gemisch die Fähigkeit, die erwähnten Wirkungen hervorzubringen.

Diese Thatsachen lassen, denke ich, keinen Zweifel darüber walten, dass während der scheinbar durch O unter dem Einflusse des Natrons bewerkstelligten Oxydation des Hämatoxylins merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxydes sich bilden, wie überhaupt die voranstehenden Angaben zeigen, dass im Wesentlichen die drei allotropen Modificationen des Sauerstoffes zum besagten Chromogen wie zur Brenzgallussäure oder zum Indigoweiss sich verhalten, wesshalb ich geneigt bin, anzunehmen, dass auch der Oxydation des Hämatoxylins die chemische Polarisation des

neutralen Sauerstoffes vorausgehe und jene nur durch ⊖ bewerkstelligt werde.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich mit dem Chromogen des Fernambukes, wie dasselbe mittelst Aethers aus diesem Holze gezogen wird, einige Versuche angestellt habe, deren Ergebnisse zeigten, dass es auf eine dem Hämatoxylin ganz ähnliche Weise sich verhalte.

II.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Anilin.

Das Anilin, in so vieler Hinsicht eine der merkwürdigsten organischen Verbindungen, bietet ein ganz besonderes Interesse dar durch die eigenthümlichen Beziehungen, in welchen zu dieser Materie die drei Modificationen des Sauerstoffes stehen.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffes.

Ein mit farblosem Anilin getränkter Streifen weissen Filtrirpapiers in stark ozonisirte Luft eingeführt, fängt sofort sich zu färben an; erst bräunlichroth, dann braunroth rasch in tiefbraun übergehend, und ich will gleich hier bemerken, dass dieser raschen und starken Färbung halber das Anilin zu den empfindlichsten Ozonreagentien gehört und in dieser Beziehung der Brenzgallussäure oder dem Hämatoxylin allerwenigstens gleichkommt. In Folge dieser oxydirenden Einwirkung von ⊖ auf das Anilin bildet sich zunächst eine feste tiefbraune Substanz, welche in Wasser kaum löslich ist, reichlich aber vom Anilin selbst, wie auch vom Weingeist und Aether aufgenommen wird, wodurch diese Flüssigkeiten tiefbraunroth sich färben.

Kaum dürfte nöthig sein ausdrücklich zu bemerken, dass ein durch Anilin geleiteter Strom stark ozonisirter Luft die Flüssigkeit rasch tiefbraunroth färbt in Folge der Bildung der vorhin erwähnten harzigen Materie; es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass während der Einwirkung des Ozons auf das Anilin noch anderweitige Oxydationserzeugnisse entstehen, welche wohl verdienten näher untersucht zu werden. Für diejenigen, welche einer solchen

Arbeit später sich unterziehen sollten, bemerke ich, dass auch die besagte harzige Substanz bei längerer Einwirkung von ⊖ zerstört wird, wie daraus erhellt, dass ein mit Anilin getränkter Papierstreifen, lange genug in einer kräftigen Ozonatmosphäre gehalten, wieder vollkommen sich ausbleicht und nun eine das Lakmuspapier stark röthende Substanz enthält, welche wahrscheinlich Kleesäure ist.

Aehnlich dem freien — wirkt auch das gebundene ⊖ auf das Anilin ein, wie aus der Thatsache abzunehmen, dass diese Materie schon bei gewöhnlicher Temperatur von sämmtlichen Ozoniden verharzt, d. h. gerade so wie durch freies ⊖ gebräunt wird, wobei selbstverständlich die Ozonide ihr ⊖ verlieren. In bequemer Weise lässt sich diess so zeigen, dass man auf Uhrschälchen kleine Mengen der Oxyde des Goldes und Silbers, der Superoxyde des Bleies, Mangans, Nickels u. s. w. bringt, und mit einigen Tropfen Anilin übergiesst, unter welchen Umständen diese Flüssigkeit unverweilt sich bräunt. Wässrige Uebermangansäure oder gelöstes Kalipermanganat mit Anilin zusammengeschüttelt, giebt augenblicklich einen tiefbraunen aus Manganoxyd und dem braunen Harze bestehenden Niederschlag, aus welchem mittelst Weingeistes die harzige Substanz leicht sich ausziehen lässt.

NO_4 (für mich $NO_2 + 2$⊖) zeichnet sich unter den Ozoniden ganz besonders durch die Energie seiner Einwirkung auf das Anilin aus und darf in dieser Beziehung dem Ozon selbst verglichen werden. Führt man in eine Flasche, so wenig NO_4-Dampf enthaltend, dass man ihn kaum riecht, geschweige sieht, einen mit farblosem Anilin getränkten Papierstreifen ein, so säumt dieser nicht, sich wie in ozonisirter Luft zu färben, und ist das Gefäss von NO_4 auch nur schwach gefärbt, so wird darin der anilinhaltige Streifen beinahe augenblicklich braun unter Bildung dicker das Papier umqualmender Dämpfe und in noch concentrirterem NO_4-Dampf ist die Wirkung so rasch und heftig, dass der Anilinstreifen sofort braunschwarz wird.

Bekanntlich vermag ⊖ als solches mit dem Guajakharze sich zu verbinden und ein organisches Ozonid zu bilden, welches tiefblau gefärbt und in Weingeist löslich ist. Wie nun das Anilin den unorganischen Ozoniden ihr ⊖ gierigst entzieht, so auch dem besagten ⊖-haltigen Harze, woher es kommt, dass die (mittelst PbO + ⊖, MnO + ⊖ u. s. w.) auf das Tiefste gebläute Guajaktinctur durch Anilin beinahe augenblicklich gelbbraun gefärbt wird.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffes.

Während vorstehenden Angaben zufolge sowohl freies — als gebundenes ⊖ kräftigst oxydirend auf das Anilin einwirken, verhalten sich die sämmtlichen ⊕-haltigen Sauerstoffverbindungen gegen dasselbe unthätig. So vermag z. B. HO + ⊕ Tage lang mit Anilin in Berührung zu stehen, ohne dass jenes merklich zersetzt oder dieses verharzt würde. Eben so wenig wirkt KO + 2⊕, Na_2O_2 + ⊕ oder BaO + ⊕ oxydirend auf das Anilin ein, wie schon daraus erhellt, dass die genannten Superoxyde dasselbe ungefärbt lassen. Das sogenannte ozonisirte Terpentinöl enthält seinen übertragbaren Sauerstoff im ⊕-Zustand, und ist somit ein organisches Antozonid. Wie nun HO + ⊕ u. s. w. gegen das Anilin chemisch unthätig sich verhält, so das besagte Terpentinöl, wie reichlich dasselbe auch mit ⊕ beladen sein mag, wesshalb sich beide Flüssigkeiten ohne Färbung vermischen lassen und dem Oel sein ⊕ durch das Anilin nicht entzogen wird.

Diese Thatsachen scheinen mir ausser Zweifel zu stellen, dass der positiv-active Sauerstoff zum Anilin wie zur Brenzgallussäure u. s. w. sich verhalte, d. h. das ⊕ als solches auf diese sonst so sauerstoffgierigen Materien keine oxydirende Wirkung hervorbringe.

Das Verhalten des neutralen Sauerstoffes.

Scheinbar vermag der neutrale Sauerstoff als solcher auf das Anilin chemisch einzuwirken, da bekanntlich letzteres in Berührung mit reinem oder atmosphärischem O allmählich sich färbt und verharzt, was sicherlich eine

Oxydationswirkung ist. Ich finde nun, dass diese Veränderung im Lichte rascher als in der Dunkelheit erfolgt, alles Uebrige sonst gleich. 50 Grm. farblosen Anilins in einer halblitergrossen weissen Flasche mit atmosphärischem O jeweilen geschüttelt, erschienen nach viertägigem Stehen im zerstreuten Lichte beinahe bis zur Undurchsichtigkeit tief braunroth gefärbt, während Anilin, unter sonst gleichen Umständen, aber im Dunkeln gehalten, sich nur wenig verändert zeigte.

Nach meinen Beobachtungen findet auch die Verharzung und die mit ihr Hand in Hand gehende Beladung des Terpentinöles mit ⊕ im Lichte ungleich rascher als in der Dunkelheit statt, wie überhaupt beleuchtetes O in vielen Fällen wie ⊖ wirkt und Oxydationen bewerkstelligt, welche bei Abwesenheit des Lichtes entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam erfolgen.

Ich bin desshalb auch geneigt anzunehmen, dass auf das Anilin O als solches keine oxydirende Wirkung hervorbringe und die Verharzung dieser Materie wie diejenige des Terpentinöles zu Stande komme (man sehe den Abschnitt „Terpentinöl" in meiner neulichen Abhandlung „Ueber die langsame Oxydation organischer Materien")*).

Wie man aus vorstehenden Mittheilungen ersieht, häufen sich rasch die Thatsachen an, welche auf das Augenfälligste zeigen, dass das chemische Verhalten des Sauerstoffes zu anderen Körpern mit den allotropen Zuständen dieses Elementes auf das Engste zusammenhängt; auch ist nicht im Mindesten daran zu zweifeln, dass die Zahl derartiger Thatsachen mit jedem Tage noch mehr

*) Das Anilin hat in neuester Zeit für die Färberei die grösste Wichtigkeit erlangt und zu tiefgreifenden Veränderungen auf diesem Gebiete der Technik geführt, wie ich mich hiervon in unseren hiesigen grossen Seidefärbereien durch den Augenschein zu überzeugen täglich Gelegenheit finde. Es wird nämlich von dieser Materie zum Behufe der Hervorbringung der glänzendsten Farben (auf Seide und Wolle), namentlich der rothen, der ausgedehnteste Gebrauch gemacht, und ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass diess im Wesentlichen auf einer Oxydation des Anilins beruht, bewerkstelligt durch Sauerstoffverbindungen, welche in die Classe der Ozonide gehören.

wachse. Wir werden uns desshalb wohl auch bald bequemen müssen, unsere bisherigen Vorstellungen über das was man „chemische Verwandtschaft“ zu nennen pflegt, entweder wesentlich zu verändern oder gar aufzugeben. Ich wenigstens bekenne offen, dass es mir unmöglich ist, einen klaren Begriff z. B. von dem Worte Verwandtschaft des Sauerstoffes zum Phosphor u. s. w. zu machen, wenn damit noch irgend etwas Anderes als rein Thatsächliches ausgedrückt werden soll, wie ich auch nicht verhehlen will, dass überhaupt der nächste Grund der chemischen Verbindbarkeit der Stoffe für mich noch tiefes Geheimniss ist.

III.

Ueber Stickwasserstoffsuperoxyd und die Oxydationsstufen des Stickstoffes.

Vom Stickoxyd ist bekannt, dass es mit freiem gewöhnlichen Sauerstoff sofort die sogenannte Untersalpetersäure bildet, und da die Hälfte des Sauerstoffgehaltes dieser Verbindung wieder leicht auf eine Reihe oxydirbarer Materien sich übertragen lässt unter Ausscheidung von NO_2, überhaupt in einer grossen Anzahl von Fällen wie freies $\ominus$ sich verhält, so betrachte ich schon längst die besagte Verbindung als $NO_2 + 2\ominus$.

Die Fähigkeit des Stickoxydes, freies O augenblicklich in $\ominus$ überzuführen, liess vermuthen, dass es auch das an HO gebundene $\oplus$ aufzunehmen, und in $\ominus$ zu verwandeln vermöge, was mich veranlasste, das Verhalten von NO_2 zu HO_2 näher zu untersuchen. Lässt man Stickoxydgas durch wässriges Wasserstoffsuperoxyd gehen, so wird eine Flüssigkeit erhalten, welche stark sauer schmeckt, die Guajaktinctur auf das Tiefste bläut, durch Chromsäure nicht mehr lasurblau gefärbt wird, unter stürmischer Entbindung von NO_2 und Bildung von Kalinitrat Jod aus dem Jodkalium abscheidet, daher den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, und ebenfalls unter lebhaftester Entwickelung von NO_2 und Bildung von Kalisalpeter das gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyanid verwandelt.

Unlängst habe *ich gezeigt*, dass die Brenzgallussäure,

wie durch freies ⊖ so auch durch die sämmtlichen Ozonide rasch zerstört und zunächst zu Huminsubstanzen oxydirt werde. Feste Brenzgallussäure in unsere saure Flüssigkeit eingeführt, verursacht eine stürmische Entbindung von NO_2-Gas und wird sofort zu Huminsubstanzen oxydirt, welche die Flüssigkeit braunroth färben.

Da die reine verdünnte Salpetersäure keine der erwähnten Oxydationswirkungen hervorbringt, namentlich nicht den Jodkaliumkleister bläut oder auf die Brenzgallussäure oxydirend einwirkt, welche Säure nach meinen Versuchen selbst in einem Gemisch, das auf einen Raumtheil NO_5 von 1,35 drei Raumtheile Wasser enthält, sich auflöst, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, so kann das oxydirende, in unserer wasserreichen sauren Flüssigkeit enthaltene Agens nicht die Salpetersäure sein. Was aber sonst? Von NO_3 und NO_4 weiss man, dass sie mit HO nicht zusammen bestehen können und allgemein wird angenommen, dass bei Anwesenheit von verhältnissmässig viel Wasser beide Verbindungen in Salpetersäure und Stickoxyd sich umsetzen.

Dieser Annahme gemäss dürfte beim Zusammentreffen von NO_2 mit wasserreichem HO_2, wie dasjenige war, dessen ich mich bei meinen Versuchen bediente, weder NO_3 noch NO_4 sich bilden und sollte nur Salpetersäure entstehen, indem sich NO_2 und $3HO_2$ in NO_5 und 3HO umsetzten.

Nach meinem Dafürhalten lassen sich die vorhin erwähnten Oxydationswirkungen unserer sauren Flüssigkeit und die mit ihnen zusammenfallende Entbindung von NO_2 genügend durch die (von mir schon vor Jahren gemachte) Annahme erklären, dass es eine Verbindung von $NO_2 + HO_2$ (Stickwasserstoffsuperoxyd) gebe und eben diese es sei, welcher die besagte Flüssigkeit ihr ausgezeichnetes Oxydationsvermögen verdanke.

Da diese Verbindung die wesentlichsten Oxydationswirkungen des freien ⊖ hervorbringt, das Stickoxyd aber für sich allein (bei gewöhnlicher Temperatur) gegen oxydirbare Substanzen gleichgültig sich verhält, somit das oxydirende Vermögen in etwas Anderem d. h. in HO_2 zu suchen ist, letzteres aber mittelst der bekannten Reagen-

tien (Chromsäure u. s. w.) in unserer sauren Flüssigkeit sich nicht mehr nachweisen lässt, so dürfen wir wohl annehmen, dass durch die Vergesellschaftung von HO + ⊕ mit NO_2 das ⊕ des Wasserstoffsuperoxydes in ⊖ übergeführt werde und unsere Verbindung somit NO_2 + HO ⊖ sei, welche Annahme noch besonders durch die Thatsache unterstützt werden dürfte, dass wässriges HO + ⊕ als solches, auch bei Anwesenheit von reiner Salpetersäure u. s. w. völlig gleichgültig gegen die Brenzgallussäure sich verhält, während auf dieselbe alle ⊖-haltigen Materien oxydirend einwirken.

Ausser $NO_2 + HO_2$ enthält unsere Flüssigkeit aber auch noch Salpetersäure, deren Bildung aus folgenden Gründen sich leicht begreift. Wird in hinreichender Menge HO_2 zu besagter Flüssigkeit gefügt, so verliert sie die Fähigkeit, die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen, die Brenzgallussäure zu oxydiren u. s. w., d. h. sie verhält sich nur wie reine verdünnte Salpetersäure, woraus erhellt, dass unsere oxydirende Verbindung durch Aufnahme von Sauerstoff aus HO + ⊖ zu NO_5 sich oxydirt. In dieser Beziehung ist noch zu bemerken, dass auch bei Anwesenheit einer hinreichenden, ja überschüssigen Menge von Wasserstoffsuperoxyd besagte Oxydation nicht augenblicklich erfolgt, d. h. NO_2 + HO ⊖ und HO + ⊕ als solche einige Zeit neben einander bestehen können, wie daraus abzunehmen, dass mit Hülfe der Chromsäurelösung und des Jodkaliumkleisters in dem Gemisch jene Verbindungen leicht sich nachweisen lassen: HO + ⊕ dadurch, dass reiner Aether mit dem Gemisch und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, noch lasurblau sich färbt und NO_2 + HO ⊖ dadurch, dass das Gemisch den Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläut oder die Brenzgallussäure bräunt. Ich muss jedoch beifügen, dass unter den erwähnten Umständen die vollständige Oxydation des Stickwasserstoffsuperoxydes zu Salpetersäure ziemlich rasch erfolgt.

Die aus NO_2 und wässrigem HO_2 erhaltene Flüssigkeit, abgeschlossen von O und aufbewahrt in der Kälte, behält ihr eminent oxydirendes Vermögen lange bei, doch

entbindet sich aus ihr NO_2, langsamer bei niedriger — rascher bei erhöhter Temperatur und wird nach Maassgabe ihres Verlustes an NO_2 deren Oxydationsvermögen geschwächt, was zeigt, dass das Stickwasserstoffsuperoxyd in Salpetersäure und Stickoxyd sich umzusetzen vermag. Schüttelt man unsere Flüssigkeit mit verhältnissmässig grossen Mengen von O zusammen, so nimmt ihr oxydirendes Vermögen rasch ab, was selbstverständlich auf der unter diesen Umständen erfolgenden Umwandlung des Stickwasserstoffsuperoxydes in Salpetersäure beruht; bis jedoch die letzten Spuren von $NO_2 + HO_2$ verschwunden sind, d. h. der Jodkaliumkleister von der Flüssigkeit nicht mehr gebläut wird u. s. w., können Tage vergehen.

Eine Flüssigkeit, vollkommen gleich der beschriebenen, erhält man beim Vermischen der Untersalpetersäure mit Wasser, in welchem Verhältniss diess auch geschehen möge, und schon vor Jahren habe ich gezeigt, dass je nach der Art der Vermischung beider Flüssigkeiten hierbei mehr oder weniger NO_2 entbunden werde. Lässt man in möglichst kaltes Wasser langsam und tropfenweise flüssiges NO_4 fallen, so findet so gut als gar keine Gasentwickelung statt, während bekanntlich NO_2 mit stürmischer Heftigkeit sich entbindet, falls man die besagten Flüssigkeiten in umgekehrter Weise mischt. Wie und in welchem Verhältniss man aber auch dieselben zusammenbringen mag, immer erhält man ein Gemisch, das ausser der Salpetersäure noch eine Stickstoffverbindung enthält, welche unter Entwickelung von NO_2 Jod aus dem Jodkalium abscheidet, das Kaliumeisencyanür in das rothe Cyanid überführt u. s. w., und die ich desshalb ebenfalls für $NO_2 + HO\ominus$ halte. Wird Untersalpetersäure, welche der oben angegebenen Gründe wegen für mich $NO_2 + 2\ominus$ ist, mit Wasser in der Art gemischt, dass keine merkliche Entbindung von NO_2 stattfindet, so setzen sich nach meinem Dafürhalten $2NO_4$ und $2HO$ in $NO_5 + HO$ (für mich $NO_4 + HO_2$) und $NO_2 + HO_2$ um, während bei einer anderen Mischungsweise verhältnissmässig mehr Salpetersäure, weniger Stickwasserstoffsuperoxyd gebildet und desshalb mehr Stickoxyd ausgeschieden wird.

Da das eine Sauerstoffäquivalent, enthalten in dem an NO_2 gebundenen HO_2 chemisch wirksamer ist, alle übrigen Umstände und namentlich der Wassergehalt sonst gleich, als das entsprechende Sauerstoffäquivalent des mit NO_4 vergesellschafteten HO_2, so wirkt auch stark wasserhaltiges $NO_2 + HO_2$ auf eine Reihe von Substanzen oxydirend ein, gegen welche gleich verdünntes $NO_4 + HO_2$ sich gleichgiltig verhält, und hieraus erklären sich die hauptsächlichsten Oxydationswirkungen unseres sauren Gemisches, was ich an einem einzigen Beispiel zeigen will. Es enthalte bei noch so starkem Wassergehalt das besagte Gemisch $NO_4 + HO_2$ und $NO_2 + HO_2$ und man bringe damit KJ in Berührung, so wird das Ganze sofort in Kalinitrat, Wasser, Stickoxydgas und Jod sich umsetzen.

Meinen früheren Mittheilungen gemäss vermag der Aether dem Wasser das mit dieser Flüssigkeit vermischte Wasserstoffsuperoxyd zu entziehen und können AeO und HO_2 als solche neben einander bestehen. Es für möglich haltend, dass der Aether in gleicher Weise auch $NO_2 + HO_2$ aus dessen wässriger Lösung aufnehme, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, deren Ergebnisse nach meinem Dafürhalten zu Gunsten meiner Vermuthung sprechen.

Wird das erwähnte stark mit Wasser verdünnte, aus NO_2 und HO_2 oder aus NO_4 und HO enthaltene saure Gemisch mit seinem mehrfachen Volumen Aethers zusammengeschüttelt, so verliert es das Vermögen, die Guajaktinctur oder den Jodkaliumkleister zu bläuen, das gelbe Blutlaugensalz unter NO_2-Entbindung in das rothe Cyanid überzuführen, u. s. w., während der obenauf schwimmende Aether folgende Eigenschaften besitzt.

1) Sein Geruch ist von demjenigen des Aethers nicht zu unterscheiden und erinnert auch nicht entfernt an das so eigenthümlich riechende salpetrigsaure Aethyloxyd.

2) Er röthet nur schwach das Lakmuspapier, was von kleinen Mengen beigemischter Salpetersäure herrührt, welche durch Schütteln mit wenig Kalilösung sofort entfernt werden können.

3) Durch Chromsäurelösung wird er nicht gebläut.

4) Gegen reines Jodkalium verhält sich der vollkom-

men entsäuerte Aether gleichgiltig, wie schon daraus erhellt, dass in ihm ein Krystall dieses Salzes durchaus ungefärbt bleibt; fügt man aber reine verdünnte NO_5, SO_3, HCl u. s. w. zu, so findet beim Zusammenschütteln der Flüssigkeiten unter Entbindung von NO_2 und Bildung von Kalinitrat u. s. w. eine Ausscheidung von Jod statt, welches vom vorhandenen Aether aufgenommen wird. Jodkaliumkleister wird desshalb durch den säurefreien Aether nicht im Mindesten, wohl aber augenblicklich beim Zufügen verdünnter SO_3 u. s. w. auf das Tiefste gebläut.

5) Der entsäuerte Aether wirkt nicht oxydirend auf das Kaliumeisencyanür ein, thut diess aber sofort bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure u. s. w., unter welchen Umständen das rothe Cyanid nebst Kalisulfat u. s. w. gebildet und NO_2 entbunden wird.

6) Der entsäuerte Aether nimmt die Brenzgallussäure unverändert in sich auf, damit eine farblose Lösung bildend; fügt man aber derselben verdünnte NO_5, SO_3 u. s. w. zu und schüttelt die Flüssigkeiten zusammen, so wird unter Entbindung von NO_2 die Brenzgallussäure sofort zu Huminsubstanzen oxydirt, welche sich in der sauren Flüssigkeit lösen und dieselbe gelb färben.

7) Auf die Indigotinctur wirkt unser Aether (etwas langsam) bleichend ein, wie daraus abzunehmen, dass mittelst derselben mässig stark gebläute und in dem Dampfe des Aethers aufgehangene Papierstreifen im Laufe einiger Stunden vollkommen weiss werden.

8) Entsäuerter Aether lässt die Guajaktinctur ungefärbt, färbt dieselbe aber beim Zufügen verdünnter SO_3 u. s. w. (vorübergehend) blau.

9) Beim Schütteln des entsäuerten Aethers mit gelösten Alkalien entstehen Nitrite.

10) Von der Luft vollkommen abgeschlossen, bleibt der entsäuerte Aether unverändert; in Berührung mit reinem oder atmosphärischem O wird derselbe allmählich sauer in Folge der Bildung von Salpetersäure. Von dieser Säuerung überzeugt man sich einfach so, dass man einige Tropfen des säurefreien Aethers in eine O-haltige Flasche fallen lässt und darin einen feuchten Streifen blauen Lak-

muspapieres aufhängt, welcher unter diesen Umständen schon im Laufe einer halben Stunde lebhaft roth wird. Hiermit hängen nun folgende Wirkungen des besagten Aethers zusammen: Jodkaliumkleister mit dem Aether vermischt, bläut sich allmählich an der Luft; feuchtes Ozonpapier in den Dampf des Aethers eingeführt, wird nur allmählich, dagegen rasch blau, wenn es vorher mit verdünnter NO_5, SO_3 u. s. w. benetzt worden. Die farblose Lösung der Brenzgallussäure in dem entsäuerten Aether bräunt sich nach und nach an der Luft und eben so ein mit wässriger Brenzgallussäure getränkter Papierstreifen in dem lufthaltigen Dampfe des Aethers; rasch dagegen findet diese Färbung an Streifen statt, welche mit farbloser NO_5- oder SO_3-haltiger Brenzgallussäurelösung getränkt worden. Wie man leicht begreift, werden die erwähnten nur bei Luftzutritt erfolgenden Oxydationswirkungen unseres Aethers durch die Salpetersäure eingeleitet, welche unter diesen Umständen erzeugt wird.

11) Der entsäuerte Aether ist der Destillation fähig, ohne dadurch merklich verändert zu werden, wie daraus hervorgeht, dass die Eigenschaften der destillirten und undestillirten Flüssigkeit vollkommen gleich sind.

Aus den mitgetheilten Thatsachen erhellt, dass in dem besagten Aether eine oxydirende stickstoffhaltige Materie enthalten ist, weil sonst bei der Einwirkung auf das Jodkalium (unter Mitwirkung von SO_3 u. s. w.) kein NO_2 sich entbinden könnte und ist des Weiteren abzunehmen, dass diese Materie schon desshalb nicht die Salpetersäure sei, weil Aether, der mit reiner verdünnter NO_5 auch noch so lange geschüttelt worden, die beschriebenen Oxydationswirkungen nicht hervorzubringen vermag.

Möglicher Weise könnte die fragliche Verbindung salpetrigsaures Aethyloxyd sein, welches nach meinen Versuchen in der That auch alle die erwähnten Oxydationswirkungen unseres Aethers verursucht: Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium bei Anwesenheit verdünnter SO_3, NO_5 u. s. w. unter Entbindung von NO_2; Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe unter denselben Umständen u. s. w. Die Thatsache jedoch, dass

unser Aether wie gewöhnlicher und nicht entfernt nach Salpeteräther riecht, auch meines Wissens das freie Aethyloxyd mit keiner Säure zu einer zusammengesetzten Aetherart sich unmittelbar vereinigen kann, lässt mich daran zweifeln, dass der in Rede stehende Aether seine oxydirenden Eigenschaften einem Gehalte von salpetrigsaurem Aethyloxyd verdanke und vermuthen, in demselben sei $NO_2 + HO_2$ bloss gelöst enthalten. Die Eigenschaft des gewöhnlichen Aethers HO_2 und $NO_2 + HO_2$ aus ihren wässrigen Lösungen aufzunehmen, dürfte wohl zusammenhängen mit seinem Vermögen Brom und Jod, wie auch Chromsäure und Eisenchlorid dem Wasser zu entziehen, ohne dass er mit diesen Materien eigentlich chemische Verbindungen einginge. Desshalb bin ich auch geneigt anzunehmen, dass weder HO_2 noch $NO_2 + HO_2$ an den Aether chemisch gebunden, sondern in letzterem nur gelöst sei. Aus der Richtigkeit dieser Annahme würde folgen, dass das von mir angenommene Stickwasserstoffsuperoxyd keine saure Verbindung sei, insofern deren Lösung in Aether weder sauer schmeckt noch das feuchte Lakmuspapier röthet. Natürlich kann nur eine genaue Analyse des fraglichen Aethers entscheiden, welche Sauerstoffverbindung er noch neben dem Aethyloxyd enthalte.

Es sei mir gestattet, an die voranstehende Mittheilung noch einige Bemerkungen über die Oxydationsstufen des Stickstoffes zu knüpfen, welche sicherlich zu den wichtigsten der uns bekannten Sauerstoffverbindungen gehören, wesshalb sie auch seit ihrer Entdeckung Gegenstand vielfachster Untersuchung der ausgezeichnetsten Chemiker gewesen sind und in der neueren Geschichte der Wissenschaft eine nicht unbedeutende Rolle gespielt haben. Dessenungeachtet sind wir aber, fürchte ich, doch noch weit davon entfernt, besagte Oxydationsstufen genau zu kennen, namentlich mit Bezug auf die Zustände, in welchen der Sauerstoff darin enthalten ist; wie in dieser Hinsicht überhaupt die sämmtlichen Sauerstoffverbindungen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen sind.

Denn offenbar genügt es heute nicht mehr, nur die stöchiometrischen Verhältnisse zu kennen, nach welchen

ihre Bestandtheile verbunden sind oder den Zusammensetzungstypus festzusetzen, welchem sie etwa entsprechen möchten; wir sollten auch mit den Zuständen bekannt sein, in welchen darin der eine oder der andere ihrer Grundbestandtheile existirt.

So lange man noch nichts von der Fähigkeit der Elementarstoffe wusste, verschiedene (allotrope) Zustände anzunehmen, konnte von Untersuchungen dieser Art auch keine Rede sein, und wenn ich mich nicht irre, war es Berzelius, welcher zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass ein der Allotropie fähiger Körper seine eigenthümlichen Zustände auch in Verbindungen beizubehalten vermöge. Bis jetzt hat man diesem Gedanken nicht die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt; denn man darf wohl sagen, dass, wenige Ausnahmen abgerechnet, noch so gut als keine Forschungen in dieser Richtung angestellt worden sind, obwohl an der Allotropie selbst jetzt Niemand mehr zu zweifeln scheint.

Wie dunkel aber auch dermalen dieser Gegenstand noch für uns ist, so wissen wir mit Sicherheit doch so viel, dass das gleiche Element, je nachdem es so oder anders, mit dieser oder jener Materie vergesellschaftet ist, seiner chemischen Wirksamkeit nach sehr ungleichartig sich verhält. Ebenso ist es eine wohlbekannte Thatsache, dass verschiedene Antheile des gleichen, in einer Verbindung enthaltenen Grundstoffes in chemischer Hinsicht sehr verschiedenartig wirken, und es wäre nicht unmöglich, dass der nächste Grund dieser Ungleichheit in der Verschiedenheit der allotropen Zustände eines solchen Elementes läge.

Eine derartige Verschiedenheit des chemischen Verhaltens zeigt namentlich der gebundene Sauerstoff und die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand haben mich zu der Annahme geführt, dass dieses Element in drei wesentlich von einander verschiedenen Zuständen mit andern Stoffen verbunden sein könne: als O, ⊕ und ⊖ und zwar so, dass gewisse Sauerstoffverbindungen nur O, andere nur ⊖ oder auch ⊕, noch

andere zugleich O und ⊕, oder O und ⊖, ja einige selbst O, ⊕ und ⊖ enthalten.

Nach meinem Ermessen darf nur diejenige Verbindung, deren ganzer Sauerstoffgehalt in chemischer Hinsicht durchaus gleichartig sich verhält, als ursprüngliche Oxydationsstufe eines Stoffes gelten, welches auch der Zustand des in ihr enthaltenen Sauerstoffes sein mag.

HO, BaO, MnO, PbO u. s. w. wären demnach als primitive Oxydationsstufen des Wasserstoffes, Baryum u. s. w. zu betrachten, dagegen HO_2, BaO_2, MnO_2, PbO_2 u. s. w. als secundäre = HO + ⊕, BaO + ⊕, MnO + ⊖, PbO + ⊖ u. s. w. anzusehen. Von diesem Gesichtspunkte aus die Verbindungen des Stickstoffes mit dem Sauerstoffe betrachtet, würde es nur zwei primitive Oxydationsstufen jenes Elementes geben: NO, NO_2 und wären NO_3, NO_4 und NO_5 für secundäre zu halten. Das Stickoxydul und Stickoxyd enthalten ihren Sauerstoff im unthätigen oder O-Zustande, wie daraus, abzunehmen, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur weder wie ⊕ noch wie ⊖ wirken. Da die Hälfte des Sauerstoffgehaltes der Untersalpetersäure in einer grossen Anzahl von Fällen wie ⊖ sich verhält, so ist, wie bereits erwähnt, die Verbindung für mich NO_2 + 2⊖ und somit eine secundäre Oxydationsstufe des Stickstoffes. Was die salpetrige Säure betrifft, so kann man sie ebenso gut für $2NO_2$ + 2⊖ (oder wenn man lieber will für $NO_4 + NO_2$) als für NO_3 ansehen und in der That spricht auch die Bildungs- und Zersetzungsweise dieser Verbindung mehr für erstere als letztere Annahme.

Noch weniger als NO_3 und NO_4 kann die wasserfreie Salpetersäure als primitive Oxydationsstufe des Stickstoffes in meinem Sinne gelten; denn wohl bekannt ist, dass unter dem Einfluss der Wärme sie leicht in NO_4 und O zerfällt, woraus allein schon erhellt, dass ein Sauerstoffäquivalent dieser Säure in einem Zustande sich befindet, verschieden von demjenigen der übrigen vier Aequivalente. Da ich annehme, dass NO_4 selbst = NO_2 + 2⊖ sei und aus früher angegebenen Gründen das Bestehen von Verbindungen, in welchen gleichzeitig O, ⊕ und ⊖ verhanden sind, für höchst wahrscheinlich halte, so bin ich ge-

neigt zu vermuthen, dass wir in der Salpetersäure eine derartige Verbindung haben, die wasserfreie Säure somit $(NO_2 + 2\ominus) + \oplus$ und ihr Monohydrat $(NO_2 + 2\ominus) + HO\oplus$ oder untersalpetersaures Wasserstoffsuperoxyd sei, welches bekanntlich aus NO_4 und HO_2 eben so gut als aus NO_5 und HO sich bilden lässt. Von einer anderen Betrachtungsweise geleitet hat auch Herr Städeler unlängst die Ansicht ausgesprochen, dass es nur drei primitive Oxydationsstufen des Stickstoffes gebe: NO, NO_2 und NO_4 und dass NO_3 und NO_5 nicht länger für solche zu halten seien. Schon vor Jahren suchte ich die gleiche Ansicht geltend zu machen (man sehe Pogg. Ann. LXVII, 1846); es liessen jedoch die damals herrschenden theoretischen Lehren nicht hoffen, dass dieselbe von den Chemikern beachtet werde; galten doch noch zu jener Zeit die Nitrite und Nitrate als die unumstösslichsten Beweise für das Bestehen von NO_3 und NO_5 als ursprünglicher Oxydationsstufen des Stickstoffes und sah man NO_4 als eine Verbindung von NO_3 und NO_5 an. Seither ist diess freilich anders geworden: lang festgehaltene und von den höchsten Autoritäten der Wissenschaft ausgegangene Vorstellungen über die Zusammensetzungsweise der Elemente sind nun bei Seite geschoben und Lehrsätze, welche vor Kurzem noch allgemeine Geltung hatten, werden jetzt in das Gebiet der Irrthümer verwiesen. So giebt es in Folge dieser Wandlung der Ansichten heute auch keine Nitrite und Nitrate im früheren Sinne des Wortes mehr und sind nun diese Verbindungen zu Wasser geworden.

Wenn aber jetzt viele Chemiker dafür halten, es fromme der Wissenschaft, anscheinend ungleichartigste Dinge für chemisch gleichwerthig zu setzen und z. B. anzunehmen, dass die wasserfreie Salpetersäure, ihr Monohydrat, die Nitrite und Nitrate, der Weingeist und Aether und noch hundert andere von einander *toto coelo* verschiedene Verbindungen nach dem Vorbilde des Wassers chemisch aufgebaut seien, so möchte es wohl auch mir vergönnt sein, eine Ansicht über die Zusammensetzungsweise der Sauerstoffverbindungen im Allgemeinen und die Oxydationsstufen des Stickstoffes im Besonderen von dem

Standpunkte aus mir zu bilden, auf welchen die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen über den Sauerstoff mich gestellt haben; Ergebnisse, von denen ich glaube, dass sie nicht unbeachtet bleiben dürfen, wenn es sich um eine genauere Kenntniss der Sauerstoffverbindungen und die Aufstellung ihrer Zusammensetzungsformeln handelt.

Ich bin jedoch weit entfernt zu glauben, dass unsere Kenntnisse bereits so weit gediehen seien, um die bezeichneten Aufgaben schon jetzt genügend lösen zu können und fürchte desshalb, dass auch die heutigen Vorstellungen über die Zusammensetzungs- und Existenzweise der Elemente in chemischen Verbindungen das Schicksal ihrer unmittelbaren Vorgängerinnen theilen und über kurz oder lang anderen Anschauungsarten Raum gemacht haben werden. In Betracht der Jugendlichkeit der Chemie als Wissenschaft und der Schwierigkeit ihrer Probleme hat man sich aber über diesen raschen Wechsel der Ansichten nicht zu verwundern; beurkundet derselbe doch augenfälligst das Bewusstsein der grossen Lückenhaftigkeit unseres theoretischen chemischen Wissens und ist eben dieses Bewusstsein kräftigster Sporn zur Forschung, erste Bedingung des Fortschrittes.

XXXVII.

Die alkalipathischen Oxydationsagentien.

Von

Ernst Lenssen.

In diesem Journal Bd. LXXVIII, p. 193 habe ich versucht diejenigen titrimetrischen Methoden, welche wir mit dem Namen Oxydations- und Reductionsanalysen bezeichnen, unter einem allgemeinen Gesichtspunkte aufzufassen. Es ergab sich hierbei die naturgemässe Eintheilung der-

selben in zwei Gruppen: 1) alkalipathische, 2) acidipathische. — Unter alkalipathischen Agentien verstand ich diejenigen Reductions- und Oxydationsmittel, welche bei der Reduction, respective Oxydation eine Säure bilden, und daher die Gegenwart eines Alkalis verlangen. Dagegen zeigte ich, dass die zweite Gruppe, die acidipathischen Agentien bei der Reduction, respective Oxydation in eine Base übergehen und daher die Gegenwart einer Säure verlangen.

Ich habe mich in letzterer Zeit namentlich mit der ersten Gruppe, dem Verhalten der alkalipathischen Oxydationsagentien zu alkalipathischen Reductionsagentien, beschäftigt, und habe dabei Resultate erhalten, die mein eingeführtes System vollkommen bestätigt und befestigt haben, die aber zugleich den Charakter vieler Verbindungen von ganz neuen Seiten kennen gelehrt haben.

Die bis jetzt bekannten alkalipathischen Oxydationsmittel sind die folgenden:

1) Wasserstoffhyperoxyd.
2) Ferridcyankalium.
3) Jod.
4) Brom.
5) Chlor.
6) Unterchlorige Säure.

Diese sechs Verbindungen, welche in alkalischer Lösung alle die Tendenz haben, Sauerstoff direct oder unter Wasserzersetzung abzugeben, bieten in ihrer Einwirkung auf die reducirenden Körper, einzeln betrachtet, sonderbare, charakteristische Erscheinungen dar. So ist namentlich das Wasserstoffhyperoxyd eine Verbindung, so paradox in ihren Reactionen, dass man dieselbe mit demselben Recht zu den alkalipathischen Reductionsmitteln, als auch zu den alkalipathischen Oxydationsmitteln zählen dürfte. Dasjenige, was die einzelnen Körper charakterisirt, lasse ich hier folgen:

1) *Wasserstoffhyperoxyd.*

Wir verdanken den ausgedehnten Forschungen Schönbein's eine genauere Kenntniss des Verhaltens des Wasserstoffhyperoxyds. Derselbe hat das Verhalten desselben zu den Halogenen, zu den Hypochloriten, zu den alkalischen und metallischen Hyperoxyden kennen gelehrt. Auch die unter Umständen eintretende, so auffallende Reductionskraft des Wasserstoffhyperoxyds ist von Schönbein zuerst thatsächlich erwiesen worden, namentlich durch die Desoxydation der Mangansäure und Chromsäure mittelst der angesäuerten Lösung des HO_2.

Bei meinen Versuchen über das Wasserstoffhyperoxyd musste ich dasselbe von einem neuen Gesichtspunkte auffassen, nämlich als alkalipathisches Oxydationsagens. Ich lernte dadurch neue Reactionen kennen, die für die Charakteristik des HO_2 wesentlich sind. Zufolge dieser Reactionen besitzt das *Wasserstoffhyperoxyd* in *alkalischer* Lösung Eigenschaften, welche dem des *Wasserstoffhyperoxyds* in *saurer* Lösung *entgegengesetzt sind*, oder wenn ich mich im Sinne der Schönbein'schen Theorie ausdrücke, es enthält das alkalische Wasserstoffhyperoxyd negativ-activen Sauerstoff, das saure Hyperoxyd positiv-activen Sauerstoff.

a) Das Wasserstoffhyperoxyd ist ein alkalipathisches Reductionsagens, d. h. das HO_2 reducirt Körper, die ein Bestreben haben, ihren Sauerstoff abzugeben unter Hinterlassung einer Säure. Brom, Chlor und unterchlorige Säure werden in alkalischer Lösung durch HO_2 augenblicklich desoxydirt, indem inactiver Sauerstoff entweicht. Zu diesen schon bekannten Reactionen*) füge ich noch hinzu, dass Jod sowie Ferridcyankalium in alkalischer Lösung ebenfalls desoxydirt werden. Diese Erscheinungen sind zu seltsam, um nicht genauer beschrieben zu werden. Wird eine Lösung

*) Schönbein hat gezeigt, dass freies Brom mit HO_2 übergossen langsam in BrH übergeht, unter Entwickelung von neutralem Sauerstoff, ferner dass unterchlorigsaures Natron und HO_2 im rechten Verhältniss gemischt, sich unter O-Entwickelung so vollständig katalysiren, dass im Gemisch weder HO_2 noch Hypochlorit nachzuweisen ist.

von kohlensaurem Natron mit Jodamylon versetzt und dann Wasserstoffhyperoxyd zugetröpfelt, so verschwindet die blaue Farbe. Das Verhalten ist genau so, als wenn schweflige Säure zugesetzt worden wäre. Wird die Lösung des Ferridcyankaliums in Aetznatron, welche sich durch die tief gelbe Farbe noch in den geringsten Spuren erkennen lässt, mit HO_2 versetzt, so wird unter Aufbrausen die Flüssigkeit vollkommen farblos, ein sicheres Zeichen, dass das Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium reducirt worden ist. Das Verhalten des HO_2 erscheint als ein zauberhaftes, wenn man sieht wie dieselben Körper: Jod, Brom, ClO, Ferridcyan, welche in alkalischer Lösung desoxydirt werden, durch dasselbe HO_2 in saurer Lösung regenerirt werden: denn die Jodwasserstoffsäure wird dadurch in Jod und HO zersetzt, die Ferrocyanwasserstoffsäure wird in die Ferridcyanwasserstoffsäure übergeführt, Bromwasserstoff scheidet Brom aus, erkennbar an der eintretenden Farbenänderung. Die Chlorwasserstoffsäure sogar wird durch HO_2 oxydirt und entweder freies Chlor oder unterchlorige Säure gebildet; denn während eine Indigolösung weder durch Salzsäure noch durch Wasserstoffhyperoxyd (in Schwefelsäure gelöst) entfärbt wird, tritt dieser Fall sofort ein, wenn eine starke Salzsäure mit Indigolösung und HO_2 versetzt wird.

b) Das Wasserstoffhyperoxyd ist ein acidipathisches Oxydationsagens, d. h. HO_2 oxydirt die Körper, welche in saurer Lösung ein Bestreben haben, Sauerstoff aufzunehmen, um als Oxyde mit der vorhandenen Säure in Verbindung zu treten. — Eisenoxydul wird in saurer Lösung durch HO_2 sofort in Oxyd übergeführt, erkennbar durch die Umwandlung der grünen Eisenoxydulfärbung in die satt gelbe des Eisenoxyds. Die Lösung des Kupferoxyduls in Salzsäure wird durch HO_2 augenblicklich in die blaue Lösung des Oxyds umgewandelt. Die viel freie Salpetersäure enthaltende Lösung des Quecksilberoxyduls wird durch HO_2 sofort oxydirt, erkennbar an der Nichtfällbarkeit durch Kochsalzlösung.

c) Das Wasserstoffhyperoxyd ist ein alkalipathisches Oxydationsagens d. h. die Oxyde, welche in alkalischer

Lösung begierig sind Sauerstoff aufzunehmen, um in Säuren überzugehen, werden durch HO_2 oxydirt. Die grüne Lösung des Chromoxyds in Weinsäure und Aetznatron wird durch Zusatz von HO_2 in die gelbe Lösung des chromsauren Alkalis verwandelt. Schweflige Säure wird in Schwefelsäure verwandelt, durch die Fällbarkeit mit Chlorbaryum sich kennzeichnend.

d) Das Wasserstoffhyperoxyd ist ein acidipathisches Reductionsagens, d. h. die Säuren, welche in saurer Lösung die Tendenz besitzen, Sauerstoff abzugeben, um basische Oxyde zu hinterlassen, welche sich dann mit der vorhandenen Säure vereinen, werden durch HO_2 in saurer Lösung reducirt. Die rothe Lösung der Mangansäure wird durch HO_2 unter Sauerstoffentwickelung in die farblose des Manganoxyduls verwandelt. Die gelbrothe Farbe der Chromsäure wird bei Gegenwart von Säure in die grüne des Chromoxyds verwandelt.

2) *Ferridcyankalium.*

Das Ferridcyankalium in Aetznatron gelöst hat ein Bestreben, 1 Aeq. Natrium aufzunehmen, wodurch 1 Aeq. Sauerstoff in Freiheit gesetzt würde. Dieses 1 Aeq. Sauerstoff ist daher in höchst beweglichem Zustande. Durch Austritt desselben wird die tief gelbe Ferridcyankaliumlösung in die farblose des Ferrocyankaliums umgewandelt. Die Reduction wird in diesem Falle also durch eine Farbenänderung bezeichnet. Die oxydirende Kraft des alkalischen Ferridcyankaliums ist bedeutend. Einzelne Metalle, Zink, Zinn, Quecksilber etc., werden dadurch in kurzer Zeit oxydirt und gehen unter Umständen in Lösung über. Die alkalipathischen Reductionsagentien werden durchgehends durch das alkalische Ferridcyankalium oxydirt. Chromoxyd geht in Chromsäure, Manganoxydul in Manganhyperoxyd, arsenige Säure in Arsensäure über; kurz das alkalische Ferridcyankalium steht in seinen oxydirenden Eigenschaften der Wirkung des freien Chlors wenig nach.

3) *Chlor, Brom, Jod, unterchlorige Säure.*

Diese vier Körper üben als Oxydationsmittel mit wenigen Ausnahmen die gleiche Einwirkung aus. Chlor und unterchlorige Säure in hervorragenderem Maase als Brom und Jod. Von dem Wasserstoffhyperoxyd unterscheiden dieselben sich wesentlich. Betrachtet man nämlich die unterchlorige Säure als gleichwerthig dem freien Chlor, indem ja in der Wirklichkeit auch Chlor bei Gegenwart von Alkali sofort ClO bildet, — so findet bei einer Oxydation durch die Gruppe 3 keine directe Sauerstoffabgabe statt, vielmehr tritt immer eine Substitution ein, indem Wasser zersetzt wird, oder indem im Alkali 1 Aeq. O durch das Haloid substituirt wird. Es schliesst sich daher in ihrer Function diese Gruppe an die Gruppe 2: das Ferridcyankalium an. In anderer Beziehung zeigt sich jedoch ein Unterschied zwischen beiden Gruppen. Die Elemente Jod, Brom, Chlor vermögen sehr häufig in Verbindungen Wasserstoff zu ersetzen, wodurch dann ein Haloid-haltiges Radical entsteht, wirkt auf diess letztere sodann Alkali ein, so tritt an die Stelle des Haloids der Sauerstoff der Base zugleich die Bildung eines Haloidsalzes veranlassend. Z. B. aus der phosphorigen Säure PHO_2, O_2 entsteht durch die Einwirkung des Chlors $PClO_2, O_2$ und dann durch Einwirkung des Alkalis PO_3, O_2 = Phosphorsäure und zugleich ein Chloralkalimetall. Diese Einwirkung vermag das Ferridcyankalium nicht auszuüben. Daher die Oxydationen des Chlors, Broms und Jods in mancher Beziehung energischer erscheinen. Ein frappantes Beispiel für diesen Fall zeigt sich in der Einwirkung des Ferridcyankaliums und des Chlors auf unterschweflige Säure in Aetznatron gelöst. Das erstere Oxydationsagens übt auf S_2O_2 nicht die geringste Einwirkung, wogegen Chlor dieselbe energisch in SO_3 umwandelt. Vermag doch sogar Jod die S_2O_2 zu oxydiren und in S_4O_5 umzuwandeln. Das Verhalten des HO_2 zu den metallischen Hyperoxyden, wobei eine gegenseitige Desoxydation unter Entwickelung von neutralem Sauerstoff stattfindet, — ferner das gleiche Verhalten zu den Halogenen veranlasst Schönbein, die letz-

teren ebenfalls als Hyperoxyde zu betrachten. Derselbe hält das Brom daher gemäss der Muriumtheorie als Bromiumhyperoxyd ($BrO, \bar{O}$), die Bromwasserstoffsäure als BrO, HO. Die Analogie*) verlangt nun, dass das Ferridcyan (Fe_2Cy_6) als ein Ferridcyaniumhyperoxyd betrachtet werde, was jedoch der thatsächlichen Zusammensetzung desselben widerspricht. — Auch findet, streng genommen, die Analogie zwischen metallischen Hyperoxyden und Halogenen nur dann statt, wenn die ersteren in saurer, die zweiten in alkalischer Lösung, also unter ganz verschiedenen Umständen verglichen werden. — In alkalischer Lösung desoxydiren sich die Halogena (z. B. Brom) und HO_2 sofort, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man zu HO_2 etwas Aetznatron setzt und dann Bromwasser, welche Mischung stürmisch Sauerstoff entwickelt, — oder indem man zu HO_2 kohlensaures Natron setzt und dann Jod einträgt; dasselbe löst sich zu einer farblosen Flüssigkeit. Dagegen bestehen in einer stark sauren Flüssigkeit Brom und HO_2 neben einander, denn Bromwasser mit HO_2 und starker Schwefelsäure versetzt, bleicht noch lange Zeit die Indigolösung, welche Eigenschaft dem sauren HO_2 nicht, wohl aber freiem Brom und BrO zukommt. Thatsächlich können auch Jodwasserstoff und HO_2 in saurer Lösung nicht zusammen bestehen, ohne dass Jod ausgeschieden wird, welch letzter Fall die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffhyperoxyds und des Halogens nur auf die alkalischen Lösungen beschränkt.

Ich gehe jetzt dazu über das Verhalten der alkalipathischen Oxydationsmittel zu den alkalipathischen Reductionsmitteln zu beschreiben. Die alkalipathischen Reductionsagentien sind die folgenden:

$$SO_2, Cr_2O_3, SnO, S_2O_2, SbO_3, AsO_3, PO, NO_3, PO_3,$$
$$(MnO, PbO, BiO_3).$$

Das Verhalten dieser Körper in alkalischer Lösung

*) 2 Aeq. K_3Cfdy sind gleich 3 Aeq. K_2Cfy + 1 Aeq. Cfy. Eine alkalische Ferridcyankaliumlösung repräsentirt demnach eine Ferrocyankaliumlösung und freies Ferrocyan (oder freies Ferridcyan); ist also analog einer Lösung von Jod in Jodkalium.

scheint auf den ersten Blick sehr einfach erklärt werden zu können. Die schweflige Säure müsste z. B. zu Schwefelsäure, die salpetrige Säure zu Salpetersäure, die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt werden. — Ich bin erstaunt gewesen über das sonderbar abweichende Verhalten vieler Verbindungen.

Um bei den zu beschreibenden Versuchen die Oxydation eines Körpers zu constatiren genügte häufig eine stattfindende Farbenreaction. Ich war daher z. B. nicht im Zweifel, dass wenn durch irgend ein Reagens die gelbe Ferridcyankaliumlösung entfärbt wurde, diess Reagens ein Reductionsmittel war. Oftmals tritt bei Reductionen keine Farbenerscheinung, überhaupt keine sinnlich wahrnehmbare Veränderung der Flüssigkeit ein, und in dem Falle musste ich bei einem dritten Reagens Hülfe suchen, was dann als Indicator fungirte. Ob z. B. Zinnoxydul in alkalischer Lösung durch Chlor oxydirt wird, erkannte ich, wie üblich mit Hülfe der Jodkaliumstärkelösung, welche durch freies Chlor gebläut wird, also auch anzeigt, ob Chlor die alkalische Zinnlösung oxydirt oder nicht. Beim Wasserstoffhyperoxyd tritt nun häufig der Fall ein, dass die Wahl des Indicators mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man kann z. B. Jodkaliumstärke nicht als Indicator für die Einwirkung des HO_2 auf alkalische Zinnoxydullösung nehmen, da ja HO_2, Jod gegenüber in alkalischer Lösung sich als Reductionsmittel verhält. Es ist daher bei der Einwirkung des HO_2 auf jedes einzelne alkalipathische Reductionsagens ein besonderer Indicator zu wählen*). Das Entfärben des alkalischen Ferridcyankaliums, das Bräunen der alkalischen Manganoxydullösung, das Entfärben der Indigolösung **) und die Reduction der

*) In einer Flüssigkeit, die alkalisch reagirt und zugleich Kohlensäure entwickelt, wie sie z. B. erhalten wird durch Zusatz einiger Tropfen Säure zu kohlensaurem Natron, zersetzt sich HO_2 in wenigen Secunden wahrscheinlich durch den Einfluss der freien Kohlensäure.

**) Während das alkalische Wasserstoffhyperoxyd (HO_2+NaO, CO_2) die Indigolösung sofort zerstört, können beide Körper in saurer Lösung unverändert zusammen bestehen.

Mangansäure, — können als indirecte Reactionen benutzt werden. In der Regel wurden zu grösserer Sicherheit mehrere derselben bei den Versuchen angewendet.

I. Gruppe: Schweflige Säure, — Chromoxyd, — Zinnoxydul, — Antimonoxyd, — arsenige Säure werden oxydirt in ätzend alkalischer Lösung durch alle alkalipathischen Oxydationsmittel.

Die schweflige Säure wird, mit kohlensaurem Natron gemischt, durch Ferridcyankalium langsam oxydirt; diess findet sofort statt, wenn ätzendes Alkali zugegen ist. Jod, Chlor und unterchlorige Säure und Brom oxydiren die schweflige Säure bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali augenblicklich. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt die schweflige Säure sofort. Ich habe mich dessen auf folgende Weise versichert. Zwei Proben Wasserstoffhyperoxyd wurden mit gleichen Quantitäten kohlensaurem Natron versetzt, sodann zur ersten Probe noch ein Ueberschuss von schwefligsaurem Natron zugefügt. Indigolösung wurde in der zweiten Probe durch das HO_2 sofort zerstört, dagegen blieb dieselbe zur ersten Probe gesetzt unverändert, ein Zeichen, dass die schweflige Säure das HO_2 desoxydirt hatte.

Eine alkalische Chromoxydlösung wird durch Ferridcyankalium, namentlich bei gelindem Erwärmen in CrO_3 übergeführt. Auch Cl, Br, J, ClO oxydiren das Chromoxyd zu CrO_3.

Wasserstoffhyperoxyd oxydirt die Lösung des Chromoxyds in Aetzlauge bei gelindem Erwärmen augenblicklich, was leicht durch den Uebergang der grünen Farbe in die citronengelbe erkannt wird.

Zinnoxydul in Aetznatron oder in kohlensaurem Natron gelöst wird augenblicklich durch Ferridcyankalium, Jod, Brom, Chlor und ClO oxydirt, erkennbar durch Jodkaliumkleister, der gebläut würde, wenn keine Einwirkung auf Zinnoxydul stattfände. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt auch das alkalische Zinnoxydul.

10 C.C. alkalische Zinnlösung erforderten 10,9 C.C. Jodlösung zur vollständigen Oxydation. 10 C.C. derselben Zinnlösung mit einer kleinen Menge HO_2 versetzt erforderten 10,0 C.C., also war ein Theil des SnO in SnO_2

übergegangen. — Eine Probe Zinnoxydullösung (in NaO, CO_2) wurde mit Indigo blau gefärbt. Auf Zusatz von HO_2 verschwand diese Farbe nicht, ein Zeichen, dass Zinnoxydul dem HO_2 Sauerstoff entzogen und demselben also auch seine bleichende Kraft benommen hatte.

Antimonoxyd, in kohlensaurem Natron gelöst, wird nicht durch K_3Cfdy oxydirt, selbst in der Wärme nicht. Bei Gegenwart von Aetznatron findet die Oxydation sogleich statt.

Jod, Brom, Chlor und ClO oxydiren das in kohlensaurem Natron gelöste Antimonoxyd augenblicklich. Wasserstoffhyperoxyd wirkt auch sofort ein, so dass eine Lösung des SbO_3 in kohlensaurem Natron, die durch K_3Cfdy gelb gefärbt ist, erst dann durch HO_2 entfärbt wird, wenn alles SbO_3 in SbO_5 übergegangen ist. Die arsenige Säure wird in alkalischer Lösung leicht oxydirt. Chlor, Brom und Jod wirken augenblicklich ein. Das Ferridcyankalium wirkt langsam bei Gegenwart von NaO, CO_2, rasch bei Gegenwart von Aetznatron. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt in alkalischer Lösung die arsenige Säure sofort, denn wird AsO_3 in NaO, CO_2 gelöst, die Flüssigkeit mit Indigblau gefärbt, so wirkt HO_2 erst dann oxydirend auf den Indigo, nachdem alle AsO_3 in AsO_5 übergegangen ist.

II. Gruppe: Unterschweflige — phosphorige — unterphosphorige — salpetrige Säure werden nur von einzelnen akalipathischen Oxydationsmitteln oxydirt.

Unterschweflige Säure ist ohne Einwirkung auf K_3Cfdy und HO_2 selbst bei Gegenwart von Aetznatron. Eine Mischung von unterschwefligsaurem Natron, Aetznatron und HO_2 reducirt nach langem Stehen noch das gelbe Ferridcyankalium, ein Beweis, dass unverändertes HO_2 vorhanden ist. Brom, Chlor und ClO wirken dagegen energisch ein und führen die Säure in Schwefelsäure über. Jod oxydirt bekanntlich die S_2O_2 zu S_4O_5 Tetrathionsäure.

Phosphorige Säure, in kohlensaurem Natron gelöst, wird durch Chlor und Brom sogleich oxydirt, was daran erkennbar ist, dass sich Indigo mit der Flüssigkeit ohne Entfärbung mischt. Jod wirkt langsamer oxydirend ein. Ferridcyankalium wirkt bei Gegenwart von Aetznatron

nicht auf die phosphorige Säure ein. Wasserstoffhyperoxyd mit Aetznatron gemischt zu PO_3 gesetzt, entfärbt nach längerem Stehen noch das Ferridcyankalium, ein Beweis, dass HO_2 auf PO_3 nicht einwirkt.

Die unterphosphorige Säure verhält sich ganz analog der phosphorigen Säure. Wasserstoffhyperoxyd wirkt nicht darauf ein. Die salpetrige Säure wird durch K_3Cfdy in alkalischer Lösung nicht oxydirt. Brom, Chlor und nach längerer Einwirkung auch Jod, oxydiren dieselbe zu NO_5. Alkalisches HO_2 mit alkalischem salpetrigsauren Kali gemischt, entfärbt nach einigem Stehen das Ferridcyankalium noch, demnach wird NO_3 durch HO_2 nicht oxydirt.

III. Gruppe: Manganoxydul, Bleioxyd, Wismuthoxyd gehen in Oxyde von indifferentem Charakter über.

Manganoxydul in Weinsteinsäure und kohlensaurem Natron gelöst, wird durch Ferridcyankalium tief braunschwarz gefällt. Auch Brom, Chlor, Jod, unterchlorige Säure und HO_2 erzeugen die braunschwarze Fällung von Manganhyperoxyd.

Bleioxyd wird bei Gegenwart von wenig Alkali durch alle alkalipathischen Agentien oxydirt. Bei grösserem Ueberschuss an Alkali wird die Oxydation nicht sichtbar, da das braune Bleisuperoxyd in Natron- oder Kalilauge löslich ist.

Wismuthoxyd wird bei Gegenwart von Natron zu BiO_3, BiO_5 also zu Wismuthsäure BiO_5 oxydirt. HO_2 übt diese Oxydation momentan aus, K_3Cfdy und Jod wirken gar nicht auf BiO_3. Chlor und ClO oxydiren erst nach langer Einwirkung das BiO_3.

Von den jetzt aufgeführten drei Gruppen verhalten sich zwei sehr ähnlich. Ich meine die Gruppe 1 und 3. Alle Glieder dieser zwei Gruppen werden in alkalischer Lösung, durch alle bekannten alkalipathischen Oxydations-*Mittel* oxydirt. Die Gruppe 2 bildet die Ausnahmen: denn

lor, Brom, ClO (Jod) wirken auf die Gruppe 2 oxydirend, er K_3Cfdy und HO_2 verhalten sich indifferent.

XXXVIII.
Ueber das Methplumbäthyl.

Von
Dr. C. Klippel.

Dieses organische Radical wurde bereits im Jahre 53 von Loewig entdeckt, und die Darstellungsmethode id einige seiner wesentlichen Verbindungen und deren genschaften beschrieben. (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, 4 ff.)

Nachdem ich mir grössere Quantitäten von Jodäthyl reitet hatte, schritt ich zur Darstellung der Legirung n Blei und Natrium und zwar auf folgende Weise: Ich achte in einem hessischen Tiegel das Blei zum Schmeln, entfernte sodann das Feuer und trug in kleinen ücken, das noch vom Steinöl befeuchtete Natrium unter etem Umrühren mit einem eisernen Drahte in dasselbe n. Das Natrium schmilzt sogleich und die Bildung der egirung geht mit so intensiver Wärmeentwicklung von atten, dass das Steinöl zum Entzünden gelangt und ırch die hierbei entwickelten Gase wird die Legirung r Oxydation geschützt. Sobald alles Natrium eingetran ist, wird der Tiegel mit trocknem warmen Sande anfüllt und langsam erkalten gelassen.

Um das günstigste Verhältniss zwischen Blei und Naium herzustellen, wandte ich folgende Gewichtstheile ider Metalle versuchsweise an:

1) 5 Th. Blei und 1 Th. Natrium.
2) 4 „ „ „ 1 „ „
3) 3 „ „ „ 1 „ „

Die letzte Legirung enthält Blei und Natrium fast enau nach der Formel (Pb_2Na_2) und die Einwirkung des

Jodäthyls ist um so lebhafter, die Ausbeute an (Pb_2Ae_3) um so grösser, je mehr die Legirung sich dem letztgenannten Verhältniss nähert.

Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und die schön krystallinische Legirung in einem trocknen und erwärmten eisernen Mörser unter Hinzufügung von einer kleinen Quantität trocknen Sandes möglichst rasch zu einem recht feinen Pulver zerstossen, was mit nicht unbeträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden ist, dann in Kölbchen von ungefähr 100 Grm. Inhalt gebracht, mit Jodäthyl vollständig durchfeuchtet und schnell durch ein Destillationsrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Es tritt, wenn die Legirung gut bereitet ist, fast momentan eine äusserst heftige Reaction ein. Ein Theil des Jodäthyls destillirt durch die bedeutende Wärmeentwicklung rasch über, wird wieder aufgegossen und so lange auf diese Weise fortgefahren, bis keine weitere Einwirkung mehr zu beobachten ist.

Durch Hinzufügung von einigen Tropfen Weingeist sieht man, ob noch unzersetzte Legirung vorhanden ist, und befördert dadurch, wenn diess der Fall ist, die weitere Zersetzung derselben durch das Jodäthyl. Der Ueberschuss des letzteren wird nun im Wasserbade abdestillirt.

Einmal brachte ich in ein Kölbchen Quecksilber, löste in diesem die grob zerkleinerte Legirung unter Erwärmen und Umrühren auf, und fügte sodann das Jodäthyl hinzu. Es fand ebenfalls sehr lebhafte Einwirkung statt, ohne dass eine Spur von Quecksilberäthyl hierbei entstanden wäre.

Der vom überschüssigen Jodäthyl befreite Inhalt der Kölbchen wurde in einen trocknen Cylinder entleert und mit Aether tüchtig geschüttelt. Dieser löst das Methplumbäthyl leicht auf; die ätherische Lösung bringt man rasch in einen Kolben, setzt etwas Wasser hinzu und destillirt sodann den Aether aus dem Wasserbade ab. Zieht man den Inhalt des Cylinders nochmals mit Aether aus, so erhält man noch eine kleine Quantität des Radicals. Wenn der Aether fast abdestillirt ist, scheidet sich das Methplumbäthyl als ein ziemlich dünnflüssiges, schwach gelblich ge-

rbtes, durchsichtiges, ölartiges Liquidum unter dem Was-
r ab. Es ist in geringem Grade mit den Aetherdämpfen
ichtig, für sich allein ohne Zersetzung lässt es
ch nicht destilliren.

Das spec. Gew. ist =1,471 bei 10° C.

In Wasser ist das Radical so gut wie unlöslich, auch
Alkohol löst es sich nicht in grosser Quantität, in Ae-
er aber ist es ausserordentlich leicht löslich.

Dem Lichte ausgesetzt, scheidet sich metallisches Blei
ıs dem Radical ab und es scheinen neue flüchtige Kör-
r gebildet zu werden, welche ich aber noch nicht un-
rsucht habe und in gleicher Weise scheidet sich auch
hon Blei ab, wenn es längere Zeit mit Wasser gekocht
ird.

Bei der ersten Darstellung des Radicals, liess ich die
herische Lösung desselben langsam bei Luftzutritt ver-
ınsten. Hierbei nimmt das Methplumbäthyl O und CO_2
ıs der Luft auf und man erhält das kohlensaure Salz in
estalt eines weissen krystallinischen Pulvers. Man er-
idet aber auf diese Weise erstens wegen der Flüchtig-
it des Radicals sowohl, wie des Oxyds und des kohlen-
uren Salzes einen bedeutenden Verlust an Material und
rd ferner noch ausserordentlich belästigt durch die
ımpfe, welche die Schleimhäute der Respirationsorgane
sserst unangenehm afficiren und die Symptome des
iess-Schnupfens constant und im hohen Grade unter
ıftigem Thränen der Augen hervorrufen.

Das kohlensaure Methplumbäthyloxyd ist in Wasser
ılöslich, in heissem Aether jedoch löslich und kann durch
erdunsten der Lösung in Krystallen erhalten werden.
ıter Entwickelung von CO_2 löst es sich leicht in heissem,
it Schwefelsäure versetztem Alkohol und aus dieser Lö-
ng scheidet sich dann das schwefelsaure Salz beim Er-
ılten in schönen Krystallen aus.

Bei einer andern Darstellung versetzte ich die äthe-
sche Lösung des Radicals (nach der Methode von Loe-
i g) mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem
lberoxyd, so lange noch Ausscheidung von metallischem
lber erfolgte. In der Lösung findet sich nun salpeter-

saures Methplumbäthyloxyd, welches mit weingeistiger Kalilösung geschüttelt, Methplumbäthyloxydhydrat liefert, das durch Zusatz einer gehörigen Quantität Wasser und Aether in ätherischer Lösung erhalten wird. Neutralisirt man mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung das Methplumbäthylchlorür $(Pb_2Ae_3)Cl$ in schönen seidenglänzenden langen Nadeln ab.

Bei der Analyse gaben von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung

0,248 Grm. gaben AgCl = 0,1084 Grm.
Cl = 0,0265 „ = 10,69 p.C.

0,356 Grm. „ AgCl = 0,224 „
Cl = 0,0382 „ = 10,72 p.C.

die Formel (Pb_2Ae_3) Cl verlangt = 10,74 p.C.

Um die Einwirkung des Chlors auf das Methplumbäthyl kennen zu lernen, trug ich von dem Radical mittelst einer Pipette in frisch bereitetes Chlorwasser ein. Der Chlorgeruch verschwand sogleich und bald schieden sich weisse glänzende Flitter aus, welche sich als reines PbCl erwiesen. Die Flüssigkeit, von den Krystallen abfiltrirt, gab beim langsamen Verdunsten noch mehr davon und als ich endlich vorsichtig bis zur Trockniss verdunstet hatte, konnte aus dem weissen Rückstand, weder durch Aether noch durch Alkohol Etwas ausgezogen werden; er war reines Chlorblei.

Möglicherweise hat sich nebenbei noch Chloräthyl gebildet, welches wegen seiner Flüchtigkeit sich bald der Beobachtung entzog.

Ganz in derselben Weise wie sich Chlor in wässriger Lösung gegen das reine Radical verhält, ganz so verhält es sich gegen das Methplumbäthylchlorür, so dass nähere Zersetzungsproducte, andere Verbindungen zwischen Blei und Aethyl auf diese Weise nicht zu erhalten waren.

Es war mir nun zunächst daran gelegen, verschiedene Verbindungen des Methplumbäthyls näher kennen zu lernen und darzustellen. Von Loewig bereits erhalten war das isolirte Radical und folgende Verbindungen:

$(Pb_2Ae_3)Cl$
$(Pb_2Ae_3)Br$
$(Pb_2Ae_3)O, HO$
$(Pb_2Ae_3)O, SO_3$
$(Pb_2Ae_3)O, NO_5$ und $(Pb_2Ae_3)O, CO_2$

d ausserdem bemerkte er die ausserordentlich leichte rsetzbarkeit der Jodverbindung in PbJd und in einen uen Körper, dessen Zusammensetzung erst durch weire Untersuchungen festzustellen ist.

Anfangs hatte ich nun die Absicht mir eine grössere antität des schwefelsauren Salzes darzustellen, um dann rch doppelte Zersetzung mit abgewogenen Mengen der rytsalze verschiedener Säuren eine Reihe von Salzen erhalten. Zu diesem Zweck sättigte ich eine weingeige Lösung der Oxyds mit verdünnter Schwefelsäure bis r im Anfang entstandene weisse krystallinische Niederhlag beim Erwärmen sich in ein wenig mehr Schwefelure vollständig gelöst hatte.

Beim Erkalten schieden sich Krystalle von $(Pb_2Ae_3)O. SO_3$ s, welche die Form einer sechsseitigen Säule mit adaufgesetztem Dihexaëder zeigen, ganz analog den Krystallen des schwefelsauren Methstannäthyloxyd $(Sn_2Ae_3)O. SO_3$.

0,452 Grm. gaben nach dem Trocknen über Schwefelure:

$BaOSO_3$ = 0,182 Grm.
SO_3 = 0,0528 „ = 11,69 p.C.
berechnet = 11,66 „

Bei einer neuen Bereitung des Radicals fand ich, dass, obeich die Jodverbindung desselben sehr unbeständig ist, eselbe dennoch mit Vortheil zur raschen und leichteren rstellung des Oxyds verwendet werden kann. Versetzt an nämlich die ätherische weingeistige Lösung des ethplumbäthyls mit Jod sehr allmählich, damit die Wärmetwickelung nicht zu bedeutend wird, bis die Farbe des d nicht mehr völlig zum Verschwinden kommt, so scheien sich wohl schon Blättchen von PbJd aus, schüttelt an aber diese Lösung sogleich mit der hinreichenden enge von frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man eine

weingeistige und ätherische Lösung des reinen Methplumbäthyloxydhydrat auf einfache und rasche Weise.

Versetzt man diese Lösung mit etwas Wasser und destillirt man Aether und Weingeist ab, so scheidet sich die in Wasser nur wenig lösliche Basis in Gestalt einer fast farblosen dicklichen Flüssigkeit ab. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sie sich in geringer Quantität, so dass ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab beim Darüberhalten deutliche Nebel zeigt. Die Dämpfe haben einen zwar schwachen, eigenthümlichen aber ausserordentlich zum Niesen reizenden Geruch, den auch alle übrigen Verbindungen in verschiedenem Grade zeigen. Es reagirt das Methplumbäthyloxyd sehr stark alkalisch, macht die Haut schlüpfrig, verseift die Fette, treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, fällt Fe_2O_3, CuO selbst AgO aus ihren Salzen; Al_2O_3 und ZnO lösen sich im Ueberschuss desselben wie in Kalihydrat. Leitet man einen Strom von CO_2 durch die Lösung, so entsteht sehr leicht das kohlensaure Salz. Dieses wird auch gefällt, wenn man die Lösung des Oxydes mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, doch muss man sich hüten, einen Ueberschuss des Fällungsmittels anzuwenden. Es bildet sich dann ein lösliches Doppelsalz und der ursprünglich entstandene Niederschlag verschwindet.

Durch Sättigung einer Lösung des Oxydes mit der betreffenden Säure, so wie durch Auflösung des kohlensauren Salzes in den Säuren lassen sich nun eine Reihe von Salzen leicht darstellen. Auf diese Weise erhielt ich zunächst folgende Salze:

Phosphorsaures Methplumbäthyloxyd.

$$\left.\begin{matrix}(Pb_2Ae_3)O\\2HO\end{matrix}\right\}\gamma PO_5$$

Zu einer erwärmten und mit Weingeist versetzten Auflösung von γPO_5 fügte ich so lange von $(Pb_2Ae_3)O, CO_2$ hinzu, als sich von demselben unter Entwicklung von CO_2 auflöste. Beim Erkalten und Verdunsten der Lösung setzten sich hübsche kleine, meist sternförmig gruppirte

Krystalle ab, welche in Wasser, Weingeist und selbst in Aether leicht löslich sind. Im trocknen Zustande mit rauchender Salpetersäure übergossen, oxydiren sie sich unter lebhafter Feuererscheinung. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab:

a) 0,400 Grm. in überschüssiger Salzsäure gelöst, dann mit einer Lösung von MgCl und überschüssigem NH_3 versetzt, gaben:

$$2MgO\beta PO_5 = 0{,}1585 \text{ Grm.}$$
$$PO_5 = 0{,}0692 \text{ „} \quad = 17{,}3 \text{ p.C.}$$

b) 0,587 Grm. wurden erst mit mässig starker, dann mit rauchender Salpetersäure in einem Kölbchen oxydirt, mit NH_3 neutralisirt und mit Schwefelammonium digerirt. Das PbS auf einem Filter gesammelt, getrocknet, das Filter verbrannt. Asche und PbS in einer tarirten Platinschale mit rauchender Salpetersäure oxydirt und das entstandene $PbOSO_3$ mit etwas verdünnter Schwefelsäure eingedampft und geglüht, gewogen.

$$PbOSO_3 = 0{,}446 \text{ Grm.}$$
$$Pb = 0{,}305 \text{ „} \quad = 52{,}54 \text{ p.C.}$$

Das Filtrat vom PbS wurde mit überschüssiger Salzsäure zur Zerstörung des Schwefelammonium erwärmt, vom ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration geschieden und mit Ammoniak und MgCl die Phosphorsäure als $\left.\begin{matrix}2MgO\\(NH_4)O\end{matrix}\right\}\gamma PO_5$ gefällt.

Beim Glühen erhielt ich $2MgO\beta PO_5 = 0{,}167$ Grm.

$$PO_5 = 0{,}107 \text{ „} \quad = 18 \text{ p.C.}$$

die Formel $\left.\begin{matrix}(Pb_2Ae_3)O\\2HO\end{matrix}\right\}\gamma PO_5$ verlangt:

$Pb = 52{,}9$ p.C.	Gefunden	52,54 p.C.		
$PO_5 = 17{,}8$ „	„	17,30 „	und	18,00 p.C.

Wegen Mangel an Zeit und Material, weil ferner die Bestimmung des Blei als $PbOSO_3$ mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden kann und zahlreiche Elementaranalysen von Hrn. Prof. Loewig schon früher die Constitution des Radicals dargethan haben, habe ich bei den Analysen der Salze keine Verbrennungen vorgenommen.

Ameisensaures Methplumbäthyloxyd.

$(Pb_2Ae_3)O, (C_2H)O_3$.

Erhalten durch Auflösen des kohlensauren Salzes in mit Weingeist versetzter Ameisensäure, bildet beim Verdunsten der Lösung schöne Nadeln, welche leicht zerfliesslich, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind.

0,334 Grm., bei 100° getrocknet, wurden in einer tarirten Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, und durch tropfenweisen Zusatz von rauchender Salpetersäure und Verdunsten erst auf dem Wasserbade, dann im Sandbade völlig oxydirt; beim Glühen erhielt ich:

$PbOSO_3$ = 0,297 Grm.
Pb = 0,203 „ = 60,80 p.C.
berechnet: = 60,06 „

Essigsaures Methplumbäthyloxyd.

$(Pb_2Ae_3)O, (C_4H_3)O_3$.

Auf gleiche Weise wie das Vorige erhalten, gleicht es ihm in allen seinen Eigenschaften, nur, dass es nicht so zerfliesslich ist. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt es noch nicht, aber wenig darüber hinaus erhitzt, zersetzt es sich beim Schmelzen unter Ausstossung sehr heftig zum Niesen reizender, weisser brennbarer Dämpfe.

0,3225 Grm., bei 100° getrocknet, gaben:

$PbOSO_3$ = 0,2765 Grm.
Pb = 0,1888 „ = 58,54 p.C.
berechnet: = 58,64 „

Buttersaures Methplumbäthyloxyd.

$(Pb_2Ae_3)O, (C_8H_7)O_3$.

Bildet zollange büschelförmig gruppirte Nadeln, von schwachem Geruch nach Buttersäure sonst ganz wie die vorigen Salze.

0,425 Grm. bei 100° getrocknet, gaben:

$PbOSO_3$ = 0,338 Grm.
Pb = 0,231 „ = 54,4 p.C.
berechnet: = 54,33 „

Benzoësaures Methplumbäthyloxyd.

$(Pb_2Ae_3)O, (C_{14}H_5)O_3$.

Bildet ebenfalls kleine nadelförmige in Wasser, Wein-
ist und Aether lösliche Krystalle.

0,455 Grm. bei 100° getrocknet, gaben:

$PbOSO_3$ = 0,331 Grm.
Pb = 0,226 „ = 49,75 p.C.
berechnet: = 49,88 „

Weinsaures Methplumbäthyloxyd.

$\left.\begin{matrix}(Pb_2Ae_3)O \\ HO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$.

Ich erhielt es durch Versetzen der weingeistigen Lö-
ng des Oxydhydrats mit Weinsäure bis der ursprüng-
h entstandene Niederschlag sich gelöst hatte. Es bil-
t schuppig blättrige Kryställchen bei langsamer Verdun-
ung.

0,634 Grm. bei 100° getrocknet, gaben:

$PbOSO_3$ = 0,434 Grm.
Pb = 0,296 „ = 46,68 p.C.
berechnet: = 46,70 „

Oxalsaures Methplumbäthyloxyd.

$2(Pb_2Ae_3)O, C_4O_6 + 2Aq$.

Auf dieselbe Weise wie das vorige Salz erhalten und
ınliche Kryställchen bildend.

0,420 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

$PbOSO_3$ = 0,363 Grm.
Pb = 0,248 „ = 59,3 p.C.
berechnet: = 59,8 „

Sulfmethplumbäthyl.

$(Pb_2Ae_3)S$.?

Versetzt man eine Auflösung des Methplumbäthyl-
ʒyds oder irgend eines Salzes mit Schwefelwasserstoff-
asser oder mit Schwefelammonium, so entsteht ein weis-

ser, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlöslicher Niederschlag, der sich in kurzer Zeit, selbst bei Abschluss des Lichtes und besonders rasch bei Vorhandensein von überschüssigem Schwefelammonium schwärzt, unter Abscheidung von PbS.

Leitet man in eine verdünnte saure Auflösung von schwefelsaurem Methplumbäthyloxyd in Wasser, Schwefelwasserstoff, so entsteht nach einigen Minuten eine gelbe Färbung, die bald dunkler wird und schwarzes PbS schlägt sich nieder. Filtrirt man von dem Niederschlag ab und lässt man die Lösung langsam verdunsten, so bleibt ein weisser Rückstand. Dieser schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich sodann unter Schwärzung und Ausstossung eigenthümlich riechender Dämpfe. Er ist in Weingeist unlöslich, löst sich aber in Wasser unter Zusatz von etwas HCl auf und beim Verdunsten der Lösung erhielt ich Krystalle, welche ich aber weiter zu untersuchen noch nicht Gelegenheit hatte.

Cyanmethplumbäthyl.

$(Pb_2Ae_3)NC_2$.

Cyankalium wurde mit einer weingeistigen Lösung von Methplumbäthylchlorür in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich keine Gasentwicklung und die blutrothe Lösung gab, mit Wasser versetzt, einen weissen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und dann in Aether gelöst wurde. Die ätherische Lösung gab beim Verdunsten schöne prismatische Krystalle des Cyanmethplumbäthyls.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Die weingeistige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und mit Salpetersäure schwach angesäuert, gab einen weissen Niederschlag von AgCy.

Die weingeistige Lösung mit Salzsäure erwärmt, entwickelt den Geruch nach Blausäure und mit Eisenoxyd-

und Oxydulsalz versetzt, einen Niederschlag von Berlinerblau, aber erst nach einiger Zeit.

Beim Erhitzen in einem Glasröhrchen schmilzt die Verbindung und zersetzt sich unter lebhafter Feuererscheinung mit Abscheidung von metallischem Blei und Ausstossung entzündlicher Dämpfe.

0,548 Grm. gaben:

$PbOSO_3 = 0{,}516$ Grm.
$Pb = 0{,}353$ „ $= 64{,}41$ p.C.
berechnet: $= 64{,}70$ „

Sulfocyansaures Sulfmethplumbäthyl.
$(Pb_2Ae_3)S, (NC_2)S$.

Diese Verbindung stellte ich dar, durch Erwärmen einer weingeistigen Lösung von Methplumbäthylchlorür mit frisch gefälltem $AgS, (NC_2)S$ in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade.

Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und krystallisirt besonders gut in ähnlicher Form wie das Rhodankalium aus der ätherischen Lösung. Am Licht schwärzt es sich allmählich, schmilzt, wenn man es in einem Röhrchen erhitzt, indem es sich unter Ausstossung von Dämpfen zersetzt, welche nach Schwefelkohlenstoff und Bleiäthyl riechen. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit heller leuchtender Flamme.

0,394 Grm. gaben:

$BaOSO_3 = 0{,}404$ Grm.
$S = 0{,}0357$ „ $= 9{,}07$ p.C.
berechnet: $= 9{,}09$ „

0,410 Grm. gaben:

$PbOSO_3 = 0{,}3583$ Grm.
$Pb = 0{,}2415$ „ $= 58{,}9$ p.C.
berechnet: $= 58{,}8$ „

Methplumbäthylchlorür-Quecksilberchlorid.
$2(HgCl) + (Pb_2Ae_3)Cl$.

Diese Verbindung erhält man durch Vermischen heisser weingeistiger Lösungen beim Erkalten im weissen perlmutterglänzenden, krystallinischen Schüppchen. Beim

gelinden Erwärmen färben sich dieselben dunkel, entzünden sich und verbrennen mit weissem Rauch unter Zurücklassung von ein wenig PbO.

0,364 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

AgCl = 0,269 Grm.
Cl = 0,0648 „ = 17,8 p.C.
berechnet: = 17,72 „

Methplumbäthylchlorür - Platinchlorid.

$(Pb_2Ae_3)Cl + PtCl_2$.

Es bildet sich diese Verbindung beim Zusammenbringen erwärmter weingeistiger Lösungen und Verdunsten in prächtigen kupferrothen Kryställchen, welche in Wasser schwierig löslich, in Aether und Weingeist leichter löslich sind.

0,224 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

AgCl = 0,1965 Grm.
Cl = 0,0473 „ = 21,14 p.C.
berechnet: = 21,32 „

Aus einer weingeistigen Lösung des Oxydhydrats, welches nach der letzten Methode dargestellt worden war, hatten sich nach mehr als 14tägigem Stehen eine Menge kleiner Kryställchen, theils an den Wandungen, theils am Boden abgesetzt. Dieselben hatten eine schwach gelbliche Farbe, die Lösung reagirte nicht mehr alkalisch und zeigte keinen besondern Geschmack. Die Kryställchen wurden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie waren unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether; verdünnte Säuren zersetzten sie unter Abscheidung von PbJd.

Beim Erhitzen zerlegen sie sich, färben sich erst hochroth dann dunkel und schmelzen und verbrennen unter Abscheidung von Jod-Dämpfen.

0,475 Grm. gaben:

$PbOSO_3$ = 0,404 Grm.
Pb = 0,276 „ = 58,13 p.C.

0,418 Grm. gaben:

AgJd = 0,285 Grm.
Jd = 0,150 „ = 35,88 p.C.

Ist C und H noch als Aethyl darin enthalten, so berechnet sich hieraus die Formel:

$$Pb_8 Ae_3 Jd_4$$

Weitere Untersuchungen über das Methplumbäthyl, wie sein Verhalten gegen Ammoniak und besonders die Zersetzungsproducte der Jod- und der Schwefelverbindung hoffe ich gelegentlich weiter verfolgen zu können.

Ueber das Methplumbamyl.

Diese Arbeit habe ich bereits im Sommersemester 1856 ausgeführt, ich habe die Fortsetzung derselben noch nicht wieder aufnehmen können und veröffentliche hiermit die damals von mir beobachteten Thatsachen.

Die Bereitung des Bleiamyls geschah auf die gleiche Weise, wie beim Bleiäthyl angegeben ist. Das Jodamyl wirkt auf die Legirung von Pb und Na fast ebenso lebhaft ein, wie Jodäthyl und das gebildete Methplumbamyl wurde durch Aether ausgezogen. Einen Theil der ätherischen Lösung des Radicals sättigte ich mit Jod, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand. Es entstand ein geringer gelblicher Niederschlag und das Filtrat gab beim Verdunsten eine in schönen weissen Nadeln krystallisirte Verbindung, welche, wie sich später herausstellte, reines $(Pb_2 Am_3)Jd$ war. Da also das Jod nicht in gleicher Weise auf dieses Radical zersetzend einwirkt, wie auf das Methplumbäthyl, so suchte ich es bald in Jodverbindung überzuführen. Der Aether wurde nach Zusatz von etwas Weingeist ziemlich vollständig abdestillirt; ein kleiner Theil des Kolbenrückstandes wurde mit einer grösseren Quantität Wasser versetzt, wodurch sich das Methplumbamyl als eine ölartige, gelblich gefärbte Flüssigkeit abschied. In der Kälte ist es geruchlos, nicht flüchtig, beim Erwärmen jedoch riecht es ähnlich wie Bleiäthyl und reizt ebenfalls heftig die Schleimhäute. Auf die Zunge gebracht, bringt es ein lang anhaltendes kratzendes Gefühl im Schlunde hervor. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es unter Feuererscheinung. Angezündet, verbrennt es mit starkem Rauche unter Abscheidung von PbO,

Der grösste Theil der alkoholisch-ätherischen Lösung wurde mit Jod gesättigt, das Filtrat von dem entstandenen geringen, schmutzigen gelben Niederschlag wurde verdunstet und nach mehrmaligem Umkrystallisiren das reine Methplumbamyljodür in schönen, langen, weissen seidenglänzenden Nadeln erhalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,592 Grm.:

PbO = 0,236 Grm.
Pb = 0,222 „ = 37,49 p.C.

0,450 Grm.:

AgId = 0,1924 Grm.
Id = 0,104 „ = 23,15 p.C.

Die Elementaranalyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspähnen gab:

CO_2 = 0,491 Grm. C = 0,134 Grm. = 32,90 p.C.
HO = 0,2259 „ H = 0,0251 „ = 6,17 „

von 0,4075 Grm. Substanz.

	Berechnet.		Gefunden.
Pb_2 =	207 =	37,843	37,49 p.C.
C_{20} =	180 =	32,907	32,90 „
H_{33} =	33 =	6,033	6,17 „
Id =	127 =	23,217	23,15 „
	547	100,000	99,71

Die Verbindung schmilzt auf dem Wasserbade ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich gelb, in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt, ist sie jetzt noch farblos. In Wasser ist es unlöslich.

Eine weingeistige Lösung von Methplumbamyljodür mit frisch gefälltem AgO geschüttelt und vom AgId abfiltrirt, giebt beim Verdunsten der Lösung und Zusatz von Wasser, Methplumbamyloxyd als eine schwach gelblich gefärbte, dickölige, klebrige, zähe Masse. Die weingeistige Lösung desselben reagirt schwach alkalisch, fällt nicht CuO oder AgO aus ihren Salzen, wohl aber Fe_2O_3,3HO. Sie schmeckt scharf und kratzend, ist in Weingeist und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Sättigt man eine Lösung des Methplumbamyloxyds mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung, Methplumbamylchlorür in ähnlichen Krystallen ab, wie die Jodverbindung:

0,3254 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

$AgCl = 0,363$ Grm.
$Cl = 0,0253$ „ $= 7,76$ p.C.
berechnet: $= 7,80$ „
$(Pb_2Am_3)Cl$.

0,2756 Grm. in einer Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydirt, gaben beim Glühen:

$PbOSO_3 = 0,1999$ Grm.
$Pb = 0,1254$ „ $= 45,50$ p.C.
berechnet: $= 45,44$ „

Eine Auflösung von Methplumbamyloxyd in Weingeist mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, giebt beim Verdunsten eine zähe Masse, welche nicht krystallisirt. In Wasser ist das schwefelsaure Methplumbamyloxyd nicht löslich, wohl aber in Weingeist und Aether.

0,234 Grm. $(Pb_2Am_3)O, SO_3$ gaben, nachdem sie über Schwefelsäure vollständig getrocknet waren:

$BaOSO_3 = 0,0584$ Grm.
$SO_3 = 0,0201$ „ $= 8,59$ p.C.
berechnet: $= 8,55$ „

Frisch gefälltes Quecksilberjodid (HgJd) wurde mit einer weingeistigen Lösung von Methplumbamyljodür digerirt. Aus dem Filtrat vom ungelösten HgJd, schieden sich goldgelbe glänzende Blättchen aus, eine Doppelverbindung von Methplumbamyljodür mit Quecksilberjodid, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwierig löslich ist.

Zur Analyse wurden 0,231 Grm. in heissem Alkohol unter Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure gelöst und mit $AgONO_5$ gefällt.

$AgId = 0,1576$ Grm.
$Id = 0,0852$ „ $= 37,00$ p.C.

Die Formel: $(Pb_2Am_3)Id + 2HgId$ verlangt: 37,06 p.C.

XXXIX.
Ueber eine neue Methode der Darstellung der Aethoxacetsëure im reinen Zustande und über das äthoxacetsaure Kupferoxyd.

Von

Heintz.

(Aus den Ber. der Königl. Acad. der Wissensch. zu Berlin. Juli 1860.)

Bei meinen früheren Versuchen, die Aethoxacetsäure darzustellen, war es mir nicht gelungen, eine Methode zu finden, um mit Leichtigkeit eine grosse Menge derselben oder eines ihrer Salze im reinen Zustande zu gewinnen. Jetzt bin ich zu einer Methode gelangt, die dem Zweck vollkommen entspricht. Sie ist folgende:

Die durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Monochloressigsäure bei Gegenwart überschüssigen absoluten Alkohols erhaltene Mischung wird von dem abgeschiedenen Chlornatrium durch Filtration getrennt und das Filtrat durch Destillation von dem überschüssigen Alkohol befreit. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von etwas mehr schwefelsauren Kupferoxyds, als der Hälfte des angewendeten Natriums äquivalent ist, gemischt. Die Mischung wird im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahirt. Schwefelsaures Natron bleibt mit einer geringen Menge schwefelsauren Kupferoxyds, so wie des Kupfersalzes einer anderen organischen Säure, das selbst in Wasser schwer löslich ist, zurück, während sich äthoxacetsaures Kupferoxyd und etwas Kupferchlorid lösen.

Die Auflösung, welche schon beim Erkalten Krystalle absetzt, wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Kupfersalz durch mehrfache Krystallisation gereinigt.

Zur Darstellung der reinen Säure wird durch die heisse wässrige Lösung dieses Salzes so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis sie damit übersättigt ist, und die Flüssigkeit dann von dem Niederschlage abfiltrirt. Nachdem das Filtrat durch gelinde Wärme von dem Schwefelwasserstoff befreit ist, wird es der Destillation unterworfen, bis nur ein geringer Rückstand bleibt, der, sollte er, wie das bei meinen Versuchen geschah, etwas Schwefelkupfer abgesetzt haben, noch einmal filtrirt werden muss. Dieses Filtrat wird dann destillirt, bis der Kochpunkt, der nahe bei 200° C. liegt, constant geworden ist. Dann erhält man durch weitere Destillation das Aethoxacetsäurehydrat rein. Die Eigenschaften dieses Körpers genauer zu erforschen habe ich Hrn. Rebling überlassen.

Das äthoxacetsaure Kupferoxyd ist ein schön blaues, in grossen Krystallen anschiessendes Salz, deren Form ein schiefes, rhombisches, fast symmetrisches Prisma ist, dessen sämmtliche vier Kanten mit Abstumpfungen versehen sind. Auf der Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante ist eine schiefe Endfläche fast grade aufgesetzt, die nach links hin mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante einen Winkel bildet, der wenig grösser als ein rechter ist, während nach rechts hinüber zuweilen eine, selten zwei die Kante grade abstumpfende Flächen auftreten. In der Wärme schmelzen diese Krystalle im Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht. Es bleibt dann eine beim Erkalten fest werdende, durchsichtige, blaue Masse zurück, die jedesmal bei 100° wieder erweicht, doch ohne flüssig zu werden. 100 Th. Wasser lösen bei 14° C. 12,34 Th. des wasserfreien, 14,22 Th. des krystallisirten Salzes. Im kalten Alkohol vom spec. Gew. 0,825 lösen sich bei 13,5° C. 1,53 Th. des wasserfreien und 1,74 Th. des wasserhaltigen Salzes auf.

Die empirische Formel für dieses Salz ist $C_8H_7CuO_6 + 2HO$.

Das oben erwähnte in Alkohol nicht, im Wasser schwer lösliche Kupfersalz lieferte bei der Analyse Zahlen, die mit der empirischen Formel $C_4H_3CuO_6$ übereinstimmen. Es ist daher wohl kaum zweifelhaft, dass es

aus dem Kupfersalz der Glykolsäure bestand, welche Säure sich dadurch bilden konnte, dass der zu dem Versuch verwendete Alkohol vielleicht nicht vollkommen wasserfrei gewesen war.

XL.
Ueber die Existenz der Kresoxacetsäure.

Von

Heintz.

(Aus d. Ber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Juni 1860.)

Den Phenylalkohol, welchen ich zur Darstellung der Phenoxacetsäure verwendet hatte, über deren Entdeckung Hr. H. Rose schon in der Sitzung der Academie vom 11. August 1859 berichtet hat, (s. dies. Journ. LXXVIII, 179) und welcher zu diesen Versuchen nur durch Schütteln mit Wasser von den damit gemengten Stoffen befreit worden war, habe ich jetzt einer weiteren Untersuchung unterworfen. Bei Destillation desselben blieb eine Masse zurück, die mit Wasser extrahirt wurde, welches eine schwarze theerartige Substanz zurückliess. Aus der davon getrennten und durch Abdampfen bis zur Trockne möglichst vom Phenylalkohol befreiten Lösung wurde die Säure durch Salzsäure heiss gefällt, mit Wasser gewaschen und aus der wässrigen Lösung umkrystallisirt.

Das Natronsalz dieser unreinen Phenoxacetsäure konnte aus der Lösung mit absolutem Alkohol in Krystallchen erhalten werden. Die letzte Mutterlauge enthielt aber ein in Alkohol leicht lösliches Natronsalz, das schliesslich auch krystallisirte, aber nicht so deutlich, wie das phenoxacetsaure Natron. Aether fällte es aus der Alkohollösung nicht in Form nadelförmiger Krystalle, wie das phenoxacetsaure Natron, sondern als eine gallertartige Masse.

Aus diesem Natronsalz stellte ich, nachdem ich daraus zur ferneren Reinigung die Säure nochmals durch

Salzsäure gefällt hatte, zuerst die Lösung des Ammoniaksalzes und dann das schwer lösliche Kupfersalz dar, welches sich durch mehr in's Grüne ziehende Farbe von dem phenoxacetsauren Salz unterscheidet, sonst ihm aber sehr ähnlich ist.

Die Analyse dieses Salzes führte zu der empirischen Formel $C_{18}H_9CuO_6 + 2HO$. Es ist dem phenoxacetsauren Kupferoxyd homolog, enthält nur C_2H_2 mehr als dieses. Die darin enthaltene Säure ist die, deren Existenz ich in meiner früheren Mittheilung als unzweifelhaft bezeichnet, aber noch nicht dargestellt hatte, und der ich damals den Namen Benzoxacetsäure beilegte. Ich ziehe jetzt den Namen Kresoxacetsäure vor, weil die Alkoholart, welche zur Bildung dieses Körpers Anlass gegeben hatte, entschieden den angewendeten Phenylalkohol verunreinigender Kresylalkohol war, dessen Identität mit dem aus dem Bittermandelöl erzeugten Benzalkohol noch durchaus nicht erwiesen ist.

XLI.
Ueber Nitroprussidnatrium als Reagens.

Von

Alphons Oppenheim, Dr. Ph.

Die Reaction des Nitroprussidnatriums auf Schwefelalkalien ist energischer und tritt rascher ein, als die Einwirkung der letzteren auf Metallsalze, hieraus können leicht Irrthümer entstehen. Eine alkalische Lösung von Bleioxyd wurde mit wenigen Tropfen Schwefelammonium versetzt und, obgleich das erstere im Ueberschuss vorhanden war, gab das Filtrat dennoch mit Nitroprussidnatrium die bekannte Farbenerscheinung. Als eine starke Lösung von kohlensaurem Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak mit Nitroprussidnatrium und darauf mit wenigen Tropfen Schwefelammonium versetzt wurde, erschien das gefällte

Schwefelzink violett, lange bevor das letztere Reagens im Ueberschuss vorhanden war.

Mit besonderem Vortheil kann diese feine Reaction benutzt werden, um Alkalien und alkalische Erden in ausserordentlicher Verdünnung deutlicher nachzuweisen, als diess durch Lakmuspapier geschehen kann. Zu diesem Zwecke wurden einige Blasen Schwefelwasserstoffgas durch die zu prüfende Flüssigkeit geleitet und dann wenige Tropfen einer wässrigen Lösung von Nitroprussidnatrium hinzugesetzt. Eine Lösung von 1 Th. kohlensaurem Natron in 20000 Th. Wasser wird hiedurch so dunkel gefärbt, dass sie eine Verdünnung mit mehr als ihrem dreifachen Volum Wasser verträgt. Die Reaction tritt dagegen nicht mehr deutlich auf, wenn die zu prüfende Flüssigkeit von vorn herein weniger als 1 Theil kohlensaures Natron in 40000 Th. Wasser enthält.

Die Farbenerscheinung tritt nämlich um so langsamer ein und entschwindet um so rascher, je verdünnter die Lösung ist. Als Grenze der deutlichen Reaction von Alkalien auf empfindliches Lakmuspapier fand ich 1 Th. kohlensaures Natron in 15000 Th. Wasser. Lakmustinctur steht in Bezug auf Alkalien an Empfindlichkeit dem Nitroprussidnatrium wenigstens gleich. In Bezug auf alkalische Erden dagegen ist das letztere entschieden im Vorzug. Jedes gewöhnliche Brunnenwasser giebt damit seines Kaligehaltes wegen eine entschiedene Reaction. Dieselbe zeigte sich noch deutlicher mit kohlensäurehaltigem Wasser, das 1 Theil kohlensauren Kalk in 20000 Th. enthielt. Lakmus giebt hier natürlich nur eine Reaction auf Kohlensäure. Basische Alkalisalze, wie phosphorsaures, wolframsaures Natron und Borax geben, wie sich voraussetzen liess, ebenfalls die Nitroprussidschwefelreaction.

Organische Basen und Amide verhalten sich gegen beide Reagentien analog. Diejenigen unter ihnen, die nicht auf Lakmus reagiren, scheinen auch keine Schwefelverbindung zu besitzen, die auf Nitroprussidnatrium reagirte. Nicotin giebt mit letzterem und Schwefelwasserstoff eine lebhafte violette Farbenreaction; Harnstoff, Chi-

n, Cinchonin und auch Anilin geben in wässriger oder alkalischer Lösung damit keine oder eine undeutliche ›action. Eine weingeistige Lösung von Anilin zeigt vor›ergehend eine schön grüne Färbung, beruhend auf ei›m Zersetzungsproduct des Nitroprussidnatriums mit hwefelwasserstoff, das rasch weiter zersetzt wird und in issrigen Lösungen suspendirt bleibt, während Anilin löst.

Schliesslich wurde noch das Verhalten einiger organiher Schwefelverbindungen gegen das Reagens untersucht. ısselbe ist von dem der unorganischen Verbindungen ›sentlich verschieden. Schwefelkohlenstoff giebt nach gestion mit Natronlauge in der Kälte mit Nitroprussidtrium eine *tiefrothe* Farbe. Senföl zeigt dieselbe Erscheing. Erst beim Kochen mit Natronlauge entsteht Schwenatrium und statt der rothen Färbung tritt dann auf satz des Reagens die violette Färbung ein. Albumin rägt längeres Kochen mit Alkalien, bevor die erste action in die zweite übergeht. Mercaptan bewährt seine ıalogie mit den Schwefelalkalien, indem es die rothe rbenerscheinung auch ohne Zusatz von Alkalien zeigt. ese verstärken jedoch ihre Lebhaftigkeit. Durch Ertzen und durch Zusatz von Säuren wird diese Erscheing in allen Fällen sofort zerstört, durch Zutritt der ıft allmählich. Den sehr zersetzlichen Farbstoff zu isoen ist bisher nicht gelungen. Wenn Schwefel von ornischen Verbindungen, z. B. von Benzin oder Terpenöl in Lösung gehalten, nicht chemisch gebunden ist, so tt nach Digestion mit Alkali auf Zusatz des Reagens ›ht die rothe, sondern die violette Färbung ein.

Terpentinöl für sich mit Alkali behandelt giebt mit troprussidnatrium eine ziegelrothe harzartige Masse, die der Lösung suspendirt bleibt und die mit der rothen rbe der Schwefelverbindung nicht leicht verwechselt ›rden kann. Die dem Terpentinöl isomeren Tereben d Citronenöl gaben diese Reaction erst nachdem sie it Alkalien gekocht worden sind. Sie beruht auf dem

oxydirenden Einfluss des Reagens, Bleioxyd verhält sich gegen Terpentinöl ähnlich.

London, October 1860.

XLII.
Ueber die Trennung des Tellurs von Selen und Schwefel.

Von

Alphons Oppenheim, Dr. Ph.

Die gebräuchliche Trennungsart von Selen und Tellur beruht auf der Unlöslichkeit des selensauren Baryts. Aber die Schwierigkeit der Darstellung von Selensäure und Tellursäure und die Schwerlöslichkeit des tellursauren Baryts machen diese Methode zu einer langwierigen. Wenn die genannten Elemente als Sulphurete in die Untersuchung eintreten, so wird ihre Bestimmung noch erschwert durch die gleichzeitig mit auftretende Schwefelsäure. Das auffallende Verhalten des Selens und Tellurs beim Schmelzen mit Cyankalium führte mich zu einigen früher mitgetheilten Versuchen, (vgl. dies. Journ. LXXI, 65 ff.) aus welchen sich eine leichtere Trennungsart beider Elemente ergab. Das Tellur wurde durch Schmelzen mit Cyankalium in Tellurkalium verwandelt und aus wässriger Lösung durch Zutritt der Luft ausgefällt.

Das Filtrat, welches Selencyankalium enthält, lässt das Selen auf Zusatz von Säuren fallen. Aber ein Verlust, scheinbar nur durch die Schmelzhitze veranlasst, liess diess Verfahren für die quantitative Analyse unanwendbar erscheinen. — In neuester Zeit wurden diese Versuche mit günstigerem Erfolge wieder aufgenommen. Es ergab sich nämlich, wie nach Wiggers' Untersuchungen zu erwarten war, dass, wenn man eine Mischung von

Selen und Tellur oder von Selen, Schwefel und Tellur mit einer Lösung von Cyankalium digerirt, sowohl Selen wie Schwefel aufgelöst wurden. Tellur wird dabei nur wenig angegriffen. Um möglichst wenig Cyankalium zu zersetzen und um kein Selen zu verflüchtigen, wurde die Digestion im Wasserbade vorgenommen und um sicher zu sein, dass Selen und Schwefel völlig gelöst seien, ward sie 8—12 Stunden lang fortgesetzt. Das Tellur wurde dann abfiltrirt, das Selen durch Salzsäure gefällt, ausgewaschen und auf einem Filtrum zwischen Uhrgläsern gewogen. Hierbei wurde alles Selen ohne Verlust wieder erhalten. Das Tellur mit schwefliger Säure gewaschen und mit derselben Vorsicht, wie das Selen, gewogen, ergab jedoch einen Verlust. Die vom Selen abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde desshalb mit schwefligsaurem Natron versetzt und nach 24 Stunden zeigte sich ein nicht unbedeutender Absatz von Tellur, das offenbar beim Digeriren in tellurige Säure übergeführt und von dem im Cyankalium enthaltenen freien Alkali gelöst worden war. Schwefel wird durch Salzsäure nicht gefällt und aus dem Verlust bestimmt. Wenn man Schwefelselen der Einwirkung des Cyankaliums aussetzt, so löst sich zuerst das Selen und es bleibt ein Skelett von Schwefel zurück, das allmählich verschwindet. Selenige Säure wird durch Kochen mit Cyankalium nicht reducirt. Die rothe Modification des Selen löst sich rascher als die schwarze. Unter allen Umständen ist es nöthig, das zu analysirende Gemenge fein zu pulvern. Zu den Versuchen wurden Selen und Tellur genommen, die vorher durch Schmelzen mit Cyankalium völlig gereinigt waren. Abgewogene Proben derselben mit Schwefel gemischt, ergaben Resultate wie das folgende:

	Angewandt.	Gefunden.		
Tellur	1,190	als Te	1,172	—
		als TeO_2	0,016	
			1,188	
Selen	0,270		0,271	—
Schwefel	0,128		—	0,129
	1,588		1.459	1,488

Wenn Selen als solches mit Metallen verbunden ist, die sich nicht in Cyankalium lösen, so dient dieselbe Me-

thode zu seiner Bestimmung. Wenn aber gleichzeitig Eisen, Kupfer oder andere Metalle vorhanden sind, die sich in Cyankalium lösen, oder wenn gleichzeitig Tellur bestimmt werden soll, so ist es nöthig, die Verbindung in Säuren zu lösen, Selen und Tellur als Schwefelverbindungen davon durch Digestion mit Schwefelammonium zu trennen, sie hierauf auszufällen und durch Cyankalium von einander zu scheiden.

Eisen und Kupfer, welche gleichzeitig mit dem Selen in Cyankalium gelöst sind, werden durch Salzsäure mit dem Selen niedergeschlagen.

Um dasselbe aus den Filtern und andern Resten wiederzugewinnen, wurden diese durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure völlig oxydirt. Nachdem die überschüssige Salpetersäure abgedampft war, ward die trockne Masse mit Salzsäure digerirt und darauf mit einem Ueberschuss von schwefligsaurem Alkali langsam erwärmt. Als die Entwicklung von schwefliger Säure aufgehört hatte, ward die Masse mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit einer Lösung von Cyankalium einige Stunden lang gekocht. Dieser letzte Theil der Operation ward dreimal wiederholt. Das dritte Filtrat gab keine Ausbeute an Selen mehr.

Dieselbe Methode lässt sich vermuthlich mit Vortheil zur Abscheidung des Selens aus dem Selenschlamm und aus Selenquecksilberblei anwenden. Diese Körper standen mir jedoch bei der Ausführung dieser Versuche (welche in dem Laboratorium von Hrn. Versmann in London stattfanden) nicht zu Gebote.

London, October 1860.

XLIII.
Notizen.

1) *Einwirkung der Salzsäure auf Schwefelquecksilber bei Gegenwart gewisser anderer Substanzen.*

Die Analyse eines dem Ammiolit ähnlichen Minerals (s. dies. Journ. LXXIX, 100) hatte F. Field zu der Ansicht geführt, dass in ihm Antimonoxyd neben Schwefelquecksilber und Quecksilberoxyd enthalten sei, während Domeyko dagegen das Antimon als Antimonsäure anwesend glaubte. Field unterstützte seine Meinung hauptsächlich durch die Thatsache, dass in der salzsauren Lösung, welche Quecksilber und Antimon enthielt, durch Jodkaliumzusatz kein Jod ausgeschieden wurde, was bei Anwesenheit von Antimonsäure hätte geschehen müssen. Indessen machte Domeyko darauf aufmerksam, dass Schwefelquecksilber durch Salzsäure bei Anwesenheit von Antimonsäure leicht gelöst wird. Und Field hat sich davon überzeugt, dass bei dieser Gelegenheit die Antimonsäure reducirt wird. Es tritt in der That schnelle Lösung beider ein, indem sich etwas Schwefel ausscheidet und diese Reaction ist recht auffallend, wenn man einen Ueberschuss von Zinnober anwendet (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, 158.) Augenscheinlich ist es hier die Chlorentwicklung aus dem sich zersetzenden Antimonchlorid ($SbCl_5 = SbCl_3 + 2Cl$), welche die Lösung des Schwefelquecksilbers herbeiführt, denn Antimonchlorür für sich ist ohne Einwirkung auf Schwefelquecksilber.

Auffallender ist aber die Einwirkung der Salzsäure auf Schwefelquecksilber bei Anwesenheit von Arsensäure. Beim Kochen tritt schnelle Zersetzung ein, es scheidet sich Schwefel in gelben Kugeln aus und die Lösung enthält fast keine Spur arsenige Säure, sondern nur Arsensäure. Hier ist also keine Reduction der Arsensäure eingetreten.

Der Verf. hat ferner noch andere Substanzen der Salzsäure, welche auf Schwefelquecksilber wirken sollte, beigemischt und gefunden, dass auch hierbei mehr oder weniger schnelle Zerstörung des Sulfids eintrat. Eisenchlorid wurde nach mehrstündigem Kochen, Kupferchlorid sehr schnell reducirt, in beiden Fällen schied sich Schwefel ab. Das Kupferchlorid wurde in Kupferchlorür umgewandelt.

Dass bei Anwesenheit von Mangansuperoxyd das Schwefelquecksilber in der Salzsäure augenblicklich zersetzt und bei Ueberschuss des Sulfids kein Chlor frei entwickelt wurde, ist begreiflich und hätte von Seiten des Verf. keiner besonderen Aufzählung bedurft.

Chromsesquichlorür übt selbst bei langem Kochen eben so wenig Einfluss auf das Schwefelquecksilber wie Uransesquichlorür aus.

Aus seinen Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass Bunsen's Probe zur Erkennung der verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons mittelst Jodkalium nur dann anwendbar sei, wenn nicht gewisse andere Substanzen, die leicht Chlor aufnehmen, anwesend sind. (Wir bemerken jedoch dazu, dass Bunsen's Methode durch die oben angeführten Thatsachen nicht wesentlich beeinträchtigt zu sein scheint, da dieselbe in der Kälte ausführbar ist, während der Verf. die Einwirkung der Antimonsäure auf das Schwefelquecksilber nur beim Kochen beobachtet hat). D. Red.

---

2) *Trennung des Nickel- und Kobaltoxyduls vom Eisenoxyd.*

Dieselbe Methode, welche ihm zur Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul dient, hat Field auch für die Trennung des Eisenoxyds vom Nickel- und Kobaltoxydul bewährt gefunden. (*Chemical News. Nr.* 1, *p.* 4).

Man kocht einige Minuten die Lösung der Nitrate mit Bleiglätte, wodurch alles Eisenoxyd fällt und die an-

dern Oxyde gelöst bleiben. Es ist unzweckmässig, die Salze als Chloride zu haben, weil dann in dem Filtrat etwas Chlorblei sich befindet, welches schwer durch Schwefelsäure oder ein Sulfat entfernt werden kann.

Das Eisenoxyd zieht man aus dem beigemengten Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt der Verf., dass die bisher übliche Abscheidung des Nickels mittelst Kalilauge als Oxydul behufs der Wägung viel Unannehmlichkeiten beim Auswaschen darbiete und dass es besser sei, dasselbe durch unterchlorigsaures Natron als Oxyd zu fällen, weil dieses sich schnell auswaschen lasse.

---

3) *Umwandlung der Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure.*

Dasselbe Verfahren, welches Lautemann (s. dies. Journ. LXXX, 379) zur Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure diente, hat Rud. Schmitt dazu angewendet, um sowohl Aepfelsäure wie Weinsäure zu Bernsteinsäure zu reduciren. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 106). Wenn man nämlich in der Bernsteinsäure, als Abkömmling der Kohlensäure, das Radical Aethylen annimmt: $\dot{H}_2(C_4H_4)(C_2O_2)_2)O_2$, dann ist die Apfelsäure = Oxybernsteinsäure $\dot{H}_2\left(C_4\begin{cases}H_3\\HO_2\end{cases}\right)(C_2O_2)_2)O_2$ und die Weinsäure = Dioxybernsteinsäure $\dot{H}_2\left(C_4\begin{cases}H_2\\HO_2\\HO_2\end{cases}\right)(C_2O_2)_2)O_2$.

Es gelingt die in Rede stehende Umwandlung leicht durch Digestion sehr concentrirter Jodwasserstofflösung mit Aepfelsäure in zugeschmolzenem Rohr bei 130° C., mit Weinsäure *nur* bis 120° C. Die aus der Aepfelsäure entstandene Bernsteinsäure scheidet sich sogleich krystallisirt aus, die aus der Weinsäure umgebildete bleibt ge-

löst. Durch Erhitzen mit Wasser verjagt man ausgeschiedenes Jod und überschüssigen Jodwasserstoff und das letzte Jod zieht man aus dem zur Trockne verdampften Rückstand mittelst Aether aus.

Dass die in beiden Fällen erhaltene Substanz wirklich Bernsteinsäure war, wurde durch die Elementaranalyse und Schmelzpunktsbestimmung festgestellt.

Der Reductionsprocess geht einfach so vor sich:

$$\dot{H}_3\left(C_4\begin{Bmatrix}H_3\\HO_2\end{Bmatrix}\right)(C_2O_2)_2\}O_2+2HJ=\dot{H}_2(C_4H_4)(C_2O_2)_2\}O_2+2\dot{H}+2J.$$

$$\dot{H}_2\left(C_4\begin{Bmatrix}H\\HO_2\\HO_2\end{Bmatrix}\right)(C_2O_2)_2\}O_2+4HJ=\dot{H}_2(C_4H_4)(C_2O_2)_2\}O_2+4\dot{H}+4J.$$

Ganz ähnliche Beziehungen scheinen auch zwischen Salicylsäure, Morinsäure und Gallussäure und zwischen Phenylsäure, Oxyphensäure und Pyrogallussäure obzuwalten:

$$\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\Big\}C_2O_4$$

Salicylsäure.

$$\dot{H}.C_{12}H_5O$$

Phenylsäure.

$$C_{12}\begin{Bmatrix}\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\Big\}O\\HO\end{Bmatrix}C_2O_4$$

Morinsäure.
(Oxysalicylsäure.)

$$\dot{H}\,.\,C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}O$$

Oxyphensäure.

$$C_{12}\begin{Bmatrix}\begin{matrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\Bigg\}O\\HO\end{Bmatrix}C_2O_4$$

Gallussäure.
(Dioxysalicylsäure.)

$$\dot{H}.C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{Bmatrix}O$$

Pyrogallussäure.

---

4) *Ueber die Bildung der Aepfelsäure durch Desoxydation der Weinsäure,*

theilt V. Dessaignes (*Compt. rend. t. LI, p.* 372) das Folgende mit.

Der Zusammenhang, welcher zwischen der Weinsäure und der Aepfelsäure stattfindet, ist durch die von R. Schmitt sowie von mir bewirkte Bildung von Bernsteinsäure aus diesen Säuren bewiesen worden.

Weiter spricht dafür, dass sich die Weinsäure durch Desoxydation in Aepfelsäure umwandeln lässt.

Ich habe die Aepfelsäure in der Mutterlauge gefunden, welche bei der Bildung der Bernsteinsäure aus Weinsäure durch Einwirkung von Jod und Phosphor bleibt und sie daraus auf folgende Weise dargestellt.

Die durch Jod gefärbte Mutterlauge wurde in der Kälte mit Kalkmilch gesättigt und filtrirt, um die Phosphorsäure abzuscheiden; das Filtrat wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt; das hierbei entstehende Filtrat wurde zur Verjagung eines Theils des Jodwasserstoffs verdampft und dann von Neuem fractionirt gefällt mit essigsaurem Bleioxyd. Der erste gelbe Niederschlag war Jodblei; der zweite vollkommen weisse, wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das saure Filtrat im Wasserbade verdampft, es gab eine verworren krystallisirte Masse, die in der Luft theilweise zerfloss. Die an der Luft nicht zerflossenen Krystalle bestanden aus Bernsteinsäure. Der deliquescirende Theil wurde zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt und gab beim Verdampfen ziemlich lösliche Prismen, die mit einem krystallinischen wenig löslichen Pulver gemengt waren, das aus Weinstein bestand. Die Prismen wurden gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das Bleisalz, welches nicht krystallisiren wollte, mit Wasser gekocht. Die in kochendem Wasser lösliche Portion des Salzes gab nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff fast ganz reine Aepfelsäure. Bei der trocknen Destillation gab sie Fumarsäure und ihr Ammoniaksalz gab beim Erhitzen auf 170° Fumaramid, welches durch Chlorwasserstoffsäure in gut krystallisirte inactive Asparaginsäure umgewandelt werden konnte.

Nachschrift zu den Notizen 3) und 4).

Da Dessaignes' Notiz über Umbildung der Weinsäure in Bernsteinsäure in dies. Journ. (Bd. LXXX, 508) früher als die vorstehende Mittheilung von Schmitt und ohne Beziehung darauf mitgetheilt worden ist, dass Dessignes eben so wie Sehmitt, Lautemann's zuerst zur Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure angewendete Methode bei seinen Versuchen benutzt hat, so möge hier die Zeitfolge erwähnt werden, in welcher die betreffenden Arbeiten veröffentlicht worden sind.

Zuerst hat E. Lautemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 217 am 8. Februar d. J. ausgegeben) mitgetheilt, dass es ihm gelungen sei, die Milchsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure oder Jodphosphor in Propionsäure umzuwandeln. In dem einige Wochen später, am 1. März ausgegebenen Hefte der Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, 316 bemerkte Herr Prof. Kolbe, dass sein Assistent Hr. Dr. Schmitt damit beschäftigt sei, experimentell zu prüfen, ob das Verhalten der Aepfelsäure und Weinsäure uns berechtige, sie als Oxybernsteinsäure oder Dioxybernsteinsäure zu betrachten. Die oben im Auszuge mitgetheilten Resultate des Hrn. Dr. Schmitt erschienen bald darauf in dem am 7. April ausgegebenen Hefte der Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, 106 während erst am 16. April (*Compt. rend. t. L*, 759) Hr. Dessaignes der Pariser Academie mittheilen liess, dass er die Weinsäure mittelst Jodphosphor in Bernsteinsäure verwandelt habe. (s. dies. Journ. LXXX, 508). Die vorstehende Notiz über Umwandlung der Weinsäure in Aepfelsäure datirt vom 3. September d. Jahres.

D. Red.

---

5) *Wirkung der Alkalihydrate auf die Salpetersäureäther.*

Berthelot machte (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 212) über diesen Gegenstand folgende Mittheilung:

Die Alkalihydrate zersetzen im Allgemeinen die Aether unter Regeneration von Alkohol und es ist diess eine der charakteristischen Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen.

Die Gleichung, welche diese Umwandlung ausdrückt, ist oft verglichen worden mit der Fällung eines Metalloxydhydrats durch ein Alkali, wobei das Metalloxyd bisweilen wasserfrei gefällt wird. Wenn man beachtet, dass der gewöhnliche Aether C_4H_5O und der Alkohol $C_4H_6O_2$ die gleiche Verschiedenheit in ihren Formeln zeigen, wie ein wasserfreies Metalloxyd und ein Metalloxydhydrat, so kommt man auf die Vermuthung, dass die zusammengesetzten Aether in gewissen Fällen statt des Alkohols den Aether liefern können.

Diess hat der Verf. schon vor längerer Zeit auch bei der Reaction des Kalihydrats auf Bromwasserstoffäther beobachtet; es entsteht dabei der Aether einer Wasserstoffsäure. Aber auch neuerlich hat er dieselbe Bildung von Aether bei Einwirkung von Alkalihydrat auf gewisse Aether der Sauerstoffsäuren, so namentlich bei den Salpetersäureäthern, beobachtet.

Die Erscheinung ist besonders schön bei dem Methylsalpetersäureäther. Es genügt in eine graduirte durch Quecksilber abgeschlossene Röhre eine gewisse Menge dieses Aethers in sehr reinem Zustand, etwas Wasser und ein Stückchen Kali zu bringen. Nach Verlauf von 2—3 Tagen beginnt eine Gasentwicklung, welche während einigen Wochen anhält.

Dieses Gas ist der Methyläther C_2H_3O:

$$C_2H_3O, NO_5 + KO = C_2H_3O + KO, NO_5.$$

Es wurde $\frac{5}{6}$ von der berechneten Menge davon gefunden; das letzte $\frac{1}{6}$ ist wahrscheinlich in Form von Methylalkohol vorhanden.

Der Verf. hat den Versuch mit dem gewöhnlichen Salpetersäureäther wiederholt; derselbe widersteht noch viel mehr und liefert je nach den Umständen bald ge-

wöhnlichen Aether bald Alkohol. Wenn das Alkali sehr verdünnt ist und man macht den Versuch bei 100° in einer zugeschmolzenen Röhre, so ist die Reaction noch nach 35 Stunden unvollständig; es entsteht nur Alkohol. Mit festem Kali erhält man Alkohol, gewöhnlichen Aether und eine braune humusähnliche Substanz in sehr reichlicher Menge.

Die Bildung von gewöhnlichem Aether geht nach der Gleichung vor sich:

$$C_4H_5O,NO_5 + KO = C_4H_5O + KO,NO_5.$$

Das schwefligsaure Aethyloxyd gab unter denselben Umständen nur Alkohol.

Diese Regeneration von gewöhnlichem Aether aus den Salpetersäureäthern durch ein Alkalihydrat ist bisher noch nicht an einem neutralen durch eine Sauerstoffsäure gebildeten Aether beobachtet worden.

---

6) *Die Bijodessigsäure*

haben W. H. Perkin und B. F. Duppa (*Compt. rend. t. L, p.* 1155) dargestellt, indem sie eine ähnliche Reaction, wie die von ihnen bei Darstellung der Jodessigsäure (s. dies. Journ. LXXIX, 217 und LXXX, 120) angewendete, benutzten.

Füllt man einen gut verschliessbaren Kolben zu $\frac{1}{3}$ mit bijodessigsaurem Aethyloxyd und fügt dann nach jedesmaligem Umschütteln Kalkmilch in kleinen Portionen zu, so erkennt man, dass die Reaction beendigt ist, wenn ein Tropfen des Filtrats auf der Zunge keinen pfefferartigen Geschmack hervorbringt. Man filtrirt in diesem Falle das Ganze, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und dampft das Filtrat so weit ein, bis sich Spuren von Krystallisation zeigen, es wird nun durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die Bijodessigsäure scheidet sich bald in Form eines schweren Oeles aus, welches nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen schwefelgelben Masse erstarrt. Man

inigt diese Krystalle durch Waschen und Trocknen in ır Leere.

Die Bijodessigsäure ist wenig löslich in Wasser, ziem-ḥ löslich in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen e sich beim freiwilligen Verdunsten in prachtvollen Kry-allen abscheidet.

An der Luft verflüchtigt sich dieselbe allmählich und ırschwindet endlich ganz; sie wird nicht von Salpeter-.ure zersetzt und verflüchtigt sich beim Erhitzen auf nem Platinblech theilweise, während der andere Theil ch unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzt.

Alle Salze der Säure besitzen gelbe Farbe, krystallisi-n leicht und verändern sich an der Luft nicht, mit Aus-ıhme des Kali- und Natronsalzes.

Das *Barytsalz* krystallisirt in grossen Rhomboëdern ›n blassgelber Farbe, ist ziemlich löslich in Wasser und ıt die Zusammensetzung $C_4(HBaJ_2)O_4$.

Das *Bleisalz* kann wegen seiner Unlöslichkeit durch ›ppelte Zersetzung erhalten werden, indem man bijod-ısigsaures Natron in eine Lösung von essigsaurem Blei-ҳyd giesst; es fällt ein gelblicher aus sehr kleinen rystallen bestehender Niederschlag von der Formel $(HPbJ_2)O_4$.

Das *Silbersalz* wird wie das vorige dargestellt, der ıederschlag entsteht langsamer und ist vollkommener ystallinisch, er hat die Zusammensetzung $C_4(HAgJ_2)O_4$. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platin-ech mit einer Art von Explosion unter reichlicher Ent-icklung von Joddämpfen. Beim Kochen mit Wasser zer-llt es in Jodsilber und Jodglykollsäure nach der Glei-ıung:

$$C_4(HAgJ_2)O_4 + 2HO = AgJ + C_4(H_3J)O_6.$$

Der *Bijodsäureäther* entsteht bei Einwirkung von Bi-omessigsäureäther auf Jodkalium; er ist flüssig, schwe-r als Wasser, schmeckt brennend und greift beim Rie-ıen die Augen stark an.

Bringt man zu dem Aether eine concentrirte Lösung ›n Ammoniak, so entsteht ein Amid, welches sich in

strohgelben schönen Krystallen ausscheidet, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind und die Zusammensetzung haben:

$$C_4H_3J_2NO_2 = C_4(HJ_2NH_2)O_2.$$

---

7) *Ueber Blatt-Aluminium.*

Zu einer Notiz über diesen Gegenstand (s. dies. Journ. LXXX, 255) macht E. v. Bibra (Ann. d. Chem. und Pharm. CXIV, 382) die Bemerkung, dass er schon vor zwei Jahren in Nürnberg Blattaluminium beinahe von der Dünne des Blattsilbers habe ausschlagen lassen, dass sich dasselbe aber jetzt fast ganz oxydirt habe, obwohl es in Papier eingeschlagen gut aufbewahrt worden war.

Auch erwähnt der Verf., dass er Draht davon habe ziehen lassen, der völlig glänzend geblieben, aber so brüchig war, dass er nicht wohl umgebogen werden konnte.

Ich bemerke dazu, dass ich schon vor 5 Jahren ebenfalls Blech und Draht hier in Königsberg habe ausziehen lassen und beide haben sich nicht nur oxydfrei erhalten, sondern der Draht war auch von Anfang an so biegsam, dass ich ihn zu den kleinen Reitern auf dem Wagebalken verwandte und zu diesem Zweck ein Oehr an ihnen drehte, zu welchem Zweck oberhalb der Schenkel des Reiters der Draht mehrfach eng über einander geschlungen wurde. Diese Reiter haben sich bis jetzt ohne die geringste Gewichtsveränderung erhalten, Das dazu angewandte Aluminium hatte ich von Rousseau *frères* in Paris mitgebracht; es enthielt $\frac{1}{2}$ p.C. Silicium und etwas Kupfer und Eisen. W.

XLIV.

Ueber die bei Vegetationsversuchen bisher befolgten Untersuchungsmethoden.

Von

Dr. W. Knop.

Zur Erforschung der Naturgesetze, welche den Ernährungsprocess der Pflanze regieren, hat man bisher verschiedene Wege eingeschlagen. So mannigfaltig diese letzteren nun auch erscheinen mögen, wenn man die speciellen Richtungen derselben ins Auge fasst, insofern mit ihnen bald das Untersuchungsgebiet der Abhängigkeit der Pflanze von den Atmosphärilien, bald das der Ernährung durch die flüssigen und festen Bestandtheile des Bodens betreten wurde, so lassen sich doch alle dahin einschlagenden Arbeiten in zwei Hauptclassen zusammenfassen.

Man hat nämlich die Studien über den Ernährungsprocess der Pflanzen:

I. an unter normalen Vegetationsverhältnissen stehenden Gewächsen, und

II. auch an mehr oder weniger abnormen Lebensbedingungen untergeordneten Versuchsindividuen und einzelnen Pflanzenorganen angestellt, und dem entsprechend müssen nothwendig auch die Untersuchungsmethoden scharf von einander geschieden werden, wir haben Untersuchungsmethoden *für normale und abnorme* Vegetationsverhältnisse.

Es ist für unsere Betrachtungen nicht nothwendig auf die Pflanzenwelt in ihrem ganzen Umfange Rücksicht zu nehmen, und es soll daher alles Folgende auf die eigentliche Landpflanze sich beschränken.

Was nun I. die Studien an der normal vegetirenden Landpflanze betrifft, so erscheint es uns völlig überflüssig, diesen noch besonders das Wort zu reden. Es ist selbstverständlich, dass solche uns direct, wenn auch nur in gemessenen Schritten, dem Ziele zuführen müssen. An der Richtigkeit

des Satzes: Naturgesetze sollen an der normalen Pflanze studirt werden, wird Niemand zweifeln, der sich ernstlich mit derartigen Untersuchungen selbst beschäftigt hat, und es liegt gewiss kein innerer Grund vor gegen diese Regel zu verstossen.

Dagegen aber können äussere Gründe gebieten, auch den andern Weg zu betreten und abnorme Vegetationsverhältnisse zu berücksichtigen, sobald man sich nur bewusst bleibt, dass man letztere befolgt, und die unter abnormen Vegetationsverhältnissen erzielten Resultate nicht für Unterlagen hält und ausgiebt, auf welche Theorien des normalen Ernährungsprocesses der Pflanzen ohne Weiteres begründet werden können.

Solche äussere Gründe nun, welche dem Forscher Veranlassung geben, von den Studien an normalen Pflanzen zeitweilig abzusehen, drängen sich demselben in Menge auf. Sie entspringen aus den enormen Schwierigkeiten, an normalen Pflanzen den Versuch so anzustellen, dass die Erscheinungen, welche die Pflanze in ihren einzelnen Entwickelungsphasen darbietet, auf ihre wahren Ursachen zurückgeführt werden können. Schwierigkeiten der Art treten wenigstens überall da ein, wo man, sei es auf freiem Felde oder bei der Cultur von Pflanzen in Töpfen zu fruchtbarer Erde noch den einen oder anderen Aschenbestandtheil oder die Bildung der organischen Materie der Pflanze muthmaasslich fördernde Stoffe hinzufügt, überall also, wo man gewissermaassen synthetisch verfährt.

Diese Schwierigkeiten fallen zwar zum Theil weg, wenn man umgekehrt analytisch zu Werke geht und normale Pflanzen in verschiedenen Perioden ihrer Entwickelung analysirt und die Resultate der Analyse für einen wahren Ausdruck der in jeder einzelnen Periode von der Natur angeordneten Zusammensetzung der Pflanzen ansieht. Dafür aber stellen sich bei diesem Verfahren wieder andere Hindernisse in den Weg, welche meist durch den ausserordentlich grossen dabei erforderlichen Aufwand an Zeit und Arbeit herbeigeführt werden. Um diesen Ausspruch besser zu begründen, will ich bloss auf einen *Theil der* auf analytischem Wege bis jetzt gewonnenen

Resultate und den Umfang der zu deren Gewinnung erforderlich gewesenen Arbeit hinweisen, ich meine die bezüglich der Erforschung der Aschenbestandtheile bisher angestellten Analysen.

Alle die etwa bis 1840 ausgeführten Aschenanalysen haben im Grunde nur einen Werth als qualitative Nachweisungen der Stoffe, welche in der Asche der Pflanzen sich vorfinden. Sie haben im Grunde nichts weiter bewiesen als dass:

die Metalle	und die Metalloide	
Kalium	Kohlenstoff	Schwefel
Natrium	Wasserstoff	Phosphor
Calcium	Sauerstoff	
Magnesium	Stickstoff	
Eisen		

als allgemein nothwendige Bestandtheile der Aschen, und die folgenden:

Metalle	u. Metalloide
Aluminium	Kiesel
Mangan	Chlor
	Jod

als accidentelle oder doch nur für einzelne Pflanzenfamilien oder gar nur Pflanzengattungen bedeutungsvolle Elemente der Erdoberfläche in Betracht kommen.

Nach dem Jahre 1840 gewannen Untersuchungen der Art, auf v. Liebig's Anregung, ein allgemeines Interesse, und es entwickelte sich in den nächsten 10 Jahren schon eine nicht unbedeutende Literatur über die Mineralbestandtheile der Pflanzen.

Bei allen Arbeiten, welche in diesem Zeitraume ausgeführt wurden, findet man fast durchgehends, dass sie von einer und derselben Idee geleitet werden. Man setzte es zunächst als natürlich voraus, dass die Aschenverschiedenheiten den speciellen Verschiedenheiten der Pflanzenspecien oder doch wenigstens den generellen der Gattungen oder Familien entsprächen, und es entstanden mit diesen Arbeiten bestimmte Begriffe von charakteristisch verschiedenen Aschen, man unterschied die Asche einer einzelnen Getreideart oder doch die der Gramineen von der

anderer Pflanzenfamilien unter der vielleicht unbewusst gemachten Voraussetzung, dass die Zusammensetzungen derselben bis zu einem hohen Grade an die Species, Gattung oder Familie gebunden sei.

Diese vorgefasste Meinung erscheint uns wenigstens als Ursache davon, dass man zu Anfang der Entwickelung der Aschenuntersuchungen viel mehr Gewicht auf die Kenntniss der Mineralbestandtheile zweier verschiedener Pflanzen als auf die bei einer und derselben Pflanze in verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung vorkommenden Schwankungen unter denselben legte. Dass diese Schwankungen oftmals bei einer und derselben Pflanze weit grösser sind als die, welche unter den Mineralbestandtheilen zweier ganz verschiedener Pflanzen von beliebigem Entwickelungsgrade angetroffen werden, ist, verbunden mit dem noch jüngeren Untersuchungsresultate, dass man bei dergleichen Arbeiten die einzelnen Organe in möglichst vielen Phasen ihrer Entwickelung gesondert von einander zu analysiren und dabei nicht bloss die relativen sondern auch die absoluten Zu- oder Abnahmen der einzelnen Körper in den verschiedenen Perioden zu bestimmen hat, erst eine Frucht der neuesten Zeit in der Geschichte der Aschenanalysen (Man vergleiche R. Arendt: das Wachsthum der Haferpflanze).

Mit diesem Fortschritte aber ist der ferneren Bearbeitung dieses Gebietes auch ein nur mit vieler Mühe und grossem Zeitaufwand betretbarer Weg der weiteren Entwickelung vorgeschrieben. Das Sammeln gleichartiger Individuen in mehreren Perioden und das Trennen der einzelnen Organe derselben schafft eine so grosse Zahl von einzelnen Analysen bei der Untersuchung einer einzigen Pflanze, dass schon eine solche Untersuchung den Chemiker auf längere Zeit als Jahresfrist ganz und gar in Anspruch nimmt. Wer diesen Weg der Forschung mit dem Wunsche, mit der Zeit etwas einigermassen Vollständiges zu liefern, betritt, der muss die Gewissheit haben, dass er sich auf eine längere Reihe von Jahren hin ungehindert ganz allein diesem Studium widmen kann, eine Vergünstigung, die wohl nur Wenigen zu Theil werden dürfte.

Aus eben diesem Umstande aber entspringt nun auch die Rechtfertigung dafür, andere Wege der Untersuchung einzuschlagen. Kann man beim Studium der Pflanzen unter abnormen Lebensbedingungen einen und den anderen Punkt schneller erledigen, so liegt kein hindernder Grund vor auf solchem Wege eine Zeit lang fortzugehen, und es ist sehr wohl denkbar, dass sogar aus der Erkenntniss der Art und Weise, wie Pflanzen unter abnormen Verhältnissen abnorm sich gestalten, wichtige Schlüsse auf deren normale Lebensbedingungen gezogen werden können. Gestützt auf diese Ansicht will ich im Folgenden von den Untersuchungen der letzteren Art ausführlicher handeln.

Als II. Studien an Pflanzen unter abnormen Vegetationsverhältnissen, bezeichne ich 1) alle diejenigen Versuche, bei deren Ausführung man die Versuchsobjecte von der natürlichen Atmosphäre abschloss, oder 2) den natürlichen Boden durch Bachsand, Quarzsand, Kohle, Platinschwamm und dergleichen ersetzte, und 3) ganz besonders noch diejenigen, bei welchen man jede Art natürlichen oder künstlichen Bodens ganz entfernte und die Landpflanze lediglich in der wässrigen Lösung verschiedener Mineralsalze mit oder ohne Beigabe organischer Stoffe zu cultiviren versuchte. Versuchen dieser zweiten Kategorie begegnen wir am häufigsten da, wo es sich um die Erforschung der Abhängigkeit der Pflanze von den Mineralbestandtheilen des Bodens handelt, und ausserdem bei der Stickstofffrage, wo man entscheiden will, ob die Pflanze den atmosphärischen Stickstoff zu assimiliren vermöge.

Betrachten wir nun die Leistungen aller derjenigen zur Ermittelung der Bedeutung der Mineralsalze für die Pflanzenernährung angestellten Versuche, bei welchen man die Versuchsobjecte in irgend welchen abnormen Boden, war dieser aus Quarzsand, Kohle, Platinschwamm oder Bachsand hergestellt worden, cultivirte, so kann es gar nicht schwer halten, nachzuweisen, dass alle diese Versuche eine nur äusserst geringe Beweiskraft für den normalen Vegetationsprocess haben, denn es ist kaum ein einziger Versuch der Art vorhanden, der alle diejenigen

Elemente beibrächte, die erforderlich sind, um auf die Frage, welchen Antheil der eine oder andere der solchen künstlichen Boden hinzugesetzten Stoffe an der Pflanzenernährung genommen habe, eine genügende Antwort zu geben, und meistens ist man dabei nicht einmal im Stande sich darüber klar zu werden, ob bei den Resultaten überhaupt von einer Vegetationserscheinung die Rede sein kann. Denn es ist bei der Darlegung der Ergebnisse solcher Versuche ausserordentlich häufig unterlassen, zwischen den Gewichten der organischen Materien, welche 1) im ausgelegten Samen schon vorhanden waren und 2) von der Versuchspflanze erzeugt wurden und 3) von unter gleichen übrigen Bedingungen in normalem Boden wachsenden Pflanzen derselben Art gewöhnlich producirt werden, Vergleichungen anzustellen, und aus diesem Fehler sind eine Menge irriger Ansichten entsprungen.

Es genügt durchaus nicht, ein Versuchsindividuum bloss nach den beobachteten äusseren Erscheinungen zu beschreiben, der Umstand, ob das eine Exemplar klein, gross, fruchtbar oder unfruchtbar blieb, ist ganz bedeutungslos, wenn nicht nachträglich eine exacte Bestimmung der Trockensubstanz gemacht wird, der nothwendig noch die Bestimmung der Aschenmengen, weil diese bei solchen abnormen Pflanzen meist sehr hoch ausfällt, folgen muss. Hierbei müssen die Erfahrungen der Chemiker nothwendig Platz greifen, man muss das Trocknen nach den Regeln der analytischen Chemie mit aller Sorgfalt ausführen, d. h. trocknen bis die letzten Wägungen übereinstimmen oder doch nur um $\pm$ Milligrammen von einander differiren. Denn es ist ganz unglaublich, wie weit man durch den äusseren Anschein bei solchen Versuchen getäuscht werden kann. Im vorigen Sommer hatte ich in wässrigen Lösungen verschiedener Mineralsalze und organischer Stoffe Zwergbohnen gezogen, deren Höhe der der im Garten wachsenden gleich kam, die unteren Blätter waren häufig Hand breit, und als endlich über 4 Zoll lange Hülsen mit starken Anschwellungen durch die darin fühlbaren Samen erschienen, hielt der Unbefangenste den Versuch, Bohnen bei völligem Ausschluss des Bodens zu ziehen, für völlig

gelungen, bis endlich die Wage den Experimentator eines Anderen belehrte. Alle diese Gebilde, selbst in den Fällen wo eine Pflanze einen kleinen keimungsfähigen Samen entwickelt hatte, *wogen bei Berücksichtigung der Aschenmengen weniger oder eben so viel und in seltenen Fällen beinahe das Doppelte als der Same, aus dem die Pflanze hervorging.*

Solche Phänomene sind also auch von eigentlichen Vegetationserscheinungen ganz verschieden, es sind bloss morphologische Metamorphosen des Samens, und nun frage man sich, zu welcher Mannigfaltigkeit von Irrthümern ein solcher Versuch hätte führen müssen, hätte man, durch den Augenschein getäuscht, die Wägung unterlassen, und je nachdem in dem einen Versuchstopfe eine andere Salzlösung vorhanden war, und die darin erzogenen Pflanzen zu Grund gingen, fortkamen, blühten oder Früchte trugen, auf die Bedeutung der in den verschiedenen angewandten Lösungen enthaltenen Salze Schlüsse gezogen!

Ich habe seit dem Jahre 1856 selbst fortwährend Pflanzen in künstlichem Boden gebaut und dabei ganz allgemein gefunden, dass trotz eines ganz guten Aussehens der Pflanzen, des Erscheinens von Blüthen und Früchten, an denselben der Gewinn an Trockensubstanz so gering nach Abzug der Aschen ausfiel, dass ich nicht das mindeste Bedenken trage, diesen Weg sowohl hinsichtlich der Erforschung des Einflusses der zugefügten Mineralsalze als auch zur Entscheidung der oben schon berührten Stickstofffrage als ungeeignet zu bezeichnen. Denn die Abnormität des Wachsthums ist bei solchen Pflanzen so gross, dass die dabei gemachten Beobachtungen nicht auf den normalen Vegetationsprocess übertragen werden dürfen. Was kann es nützen, den Stickstoffgehalt einer Pflanze zu bestimmen, die vielleicht noch nicht ein Gramm oder überhaupt gar keine organische Materie erzeugt hat, deren scheinbare Vegetation lediglich darin bestand, dass die im Samen von der Natur niedergelegten Stoffe zum Aufbau einer abnormen Pflanze verwandt wurden, die nur eine kurze Zeit, so lange nämlich als die Cotyledonen sie ernährten, normal vegetirte und assimilirte.

Ein Versuch der Art ist von vorn herein so angelegt, dass die Frage, ob die von der Pflanze aufgenommenen Mineralsalze ihr förderlich waren oder nicht, oder ob sie Stickstoff aus der Atmosphäre oder wo anders her aufgenommen habe, gar nicht gestellt werden darf.

Dieser Untersuchungsweg mit künstlichen Bodenarten scheint mir aber nicht allein in der eben gedachten Richtung, sondern auch in jeder anderen ein ungünstiger zu sein. Denn schon das allererste Erforderniss, auf dem der Versuch ruht, und der ihn charakterisirt, wird dabei nur scheinbar erfüllt und ist thatsächlich überhaupt gar nicht zu erfüllen. Es ist eine absolute Unmöglichkeit, Kohle, Quarzsand, Ziegelmehl und dergleichen in Quantitäten von Kilogrammen so herzustellen, dass man sich von den Quantitäten der einzelnen darin vorhandenen und den durch die allmähliche Verwitterung daraus frei werdenden Mineralbestandtheilen nur annäherungsweise so weit Rechenschaft geben könnte wie es nothwendig ist, wenn Centigramme und Milligramme der in Lösungen nun noch hinzugesetzten Stoffe damit verglichen werden sollen, um hieraus allein oder mit Hinzuziehung der Analyse der Asche der geernteten Pflanze einen Schluss auf die quantitative Bedeutung jener Mineralstoffe zu ziehen. Noch weniger geeignet ist dieses Verfahren, um durch dasselbe über die geeignete Qualität, etwa die zweckmässigste Form, in welcher man einen Mineralkörper dem Boden hinzufügt, Aufschlüsse zu geben, denn wenn man sich dessen auch bewusst war, dass man das Kali als Salpeter, den Stickstoff als Ammoniak zu Kilogrammen einer porösen Substanz hinzufügte; wer kann bei Versuchen, die durch viele Monate sich erstrecken, wissen, ob das Ammoniak, wo es wirkte, nicht vorher zu Salpetersäure verbrannt, und ob das Kalisalz sich mit den durch Verwitterung des scheinbar todten Bodenmaterials frei gewordenen Körpern nicht in ganz andere Salze umgesetzt habe?

Man kann bei Vorstehendem nur noch einwenden, der Chemiker möge ein reines Bodenmaterial wählen. Hier aber ist die Wahl beschränkt. Mit Platinschwamm würde man vielleicht noch mancherlei erreichen, könnte man

denselben in grossen Massen anwenden, bei allen übrigen Materialien aber ist es eine vollkommene Illusion, wenn man meint, es könnten Mengen von Kilogrammen derselben rein hergestellt werden.

Demnach glaube ich nicht, dass man bei Befolgung dieses Verfahrens wesentlich mehr erreichen wird, als damit bisher erreicht worden ist, und wenn dieses Verfahren auch mit dazu gedient hat, einige Fundamentalwahrheiten zu bestätigen, wenn es sich auch hierbei z. B. gezeigt hat, dass die Kohlensäure selbst unter solchen abnormen Verhältnissen von einer Pflanze zersetzt wird, und dass die Pflanze von den Mineralbestandtheilen des Bodens abhängig ist, so ist es andererseits meine feste Ueberzeugung, dass mehr als eins der auf diesem Wege gewonnenen und als für Vegetationsverhältnisse entscheidend hingestellten Resultate in nicht ferner Zeit aller Beweiskraft baar dastehen und auf weiter nichts als für ein unter abnormen Verhältnissen erzieltes abnormes Ergebniss gehalten werden wird.

Hiernach gehe ich zu einer näheren Betrachtung eines neueren bis jetzt noch weniger angewandten Verfahrens über, nämlich zu dem der Cultur der Landpflanze in wässrigen Lösungen ihrer muthmaasslichen Nährstoffe bei völligem Ausschluss des Bodens.

Ich will hier zunächst einen Ueberblick über die in dieser Weise angestellten Arbeiten, da deren Zahl sehr klein ist, geben, um damit dem vorzubeugen, dass späterhin Prioritätsfragen noch besonders gestellt werden müssen.

Die älteren Versuche, so einige von Duhamel angestellte und de Saussure's Versuche über die Aufnahme der Salze von Pflanzen und Zweigen brauchen hier nur erwähnt zu werden, weil des Ersteren weniger bekannt gewordene Versuche weiter unten noch berührt werden sollen, de Saussure's Versuche aber ihre Anerkennung schon hinreichend gefunden haben. Da es hier zunächst nicht meine Absicht ist, von dem inneren Werthe derartiger Arbeiten zu reden, sondern nur die Reihenfolge

der in unser Gebiet einschlagenden Arbeiten anzugeben und hierbei darauf hinzuweisen, dass seit jenen ebengenannten Versuchen ein langer Zeitraum verstrich, bevor man auf das Verfahren der Cultur der Pflanzen bei Ausschluss des Bodens zurückkam, so wird es nicht ferner missdeutet werden können, dass ich obige Versuche so kurz behandelte. Wenn ich dagegen gerade auf die in neuester Zeit angestellten Versuche ausführlicher eingehe, so geschieht dieses aus dem Grunde, weil ich voraussehe, dass dergleichen Arbeiten in Zukunft weiteren Anklang finden werden, für deren Anschluss an das bisher Vorhandene es nur von Nutzen sein kann, wenn die einmal angegebenen Facta in ihrer natürlichen Ordnung zusammengestellt werden, und wenn ich endlich diese Zusammenstellung mit der Erwähnung einer von mir selbst gerade herrührenden Versuchsreihe beginne, so ist dieses lediglich dadurch begründet, dass einige der in Folgendem zur Sprache kommenden Punkte nicht ohne Bezugnahme auf Persönlichkeiten sich erledigen lassen, bei deren Beleuchtung es für mich von Wichtigkeit ist, nachgewiesen zu haben, dass, was das Verfahren der Behandlung von Pflanzen bei solcher Wassercultur und eine gewisse Vertrautheit im Umgange mit Versuchspflanzen anbetrifft, meinerseits schon vor einer längeren Reihe von Jahren, nähmlich von 1851 bis 1853, mit einiger Ausdauer Studien gemacht worden sind.

Dieses ist der Hauptgrund, wesshalb ich hier zunächst auf einige Abhandlungen hinweise, welche ich in den eben genanntem Zeitraume veröffentlicht habe.

Die erste derselben findet sich in den Berichten von der Versuchsstation Möckern, und zwar im ersten derselben p. 50—78 unter dem Titel: über die Abhängigkeit der Pflanze von der Atmosphäre, nach einem vor der ökonomischen Societät gehaltenen Vortrage abgedruckt. Im Laufe der darin beschriebenen, im Sommer 1851 angestellten Versuche zog ich Sparganium und Typha, die theils mit dem Boden ausgegraben, theils vom Boden durch Waschen ganz befreit waren, ferner Typhaschösslinge, die von den Rhizomen als Knospen abgelöst waren, in Wasser. Diese

Pflanzen sind streng genommen nicht wahre Landpflanzen, immerhin aber solche, die in der Natur niemals mit frei schwimmenden Wurzeln angetroffen werden. Bei diesen Versuchen habe ich der Zeit die Ernährung der Pflanzen durch Mineralbestandtheile aus bestimmten und p. 50 des erwähnten Berichtes dargelegten Gründen unterlassen. Aus Vergleichung von p. 62. No. 7, p. 68. II. Versuchsreihe, p. 69 unter Versuch I vom 9. October 1851 wird Jedermann klar hervorgehen, dass ich die in Frage stehende Methode also schon vor 9 Jahren angewandt, dieselbe aber nur da, wo ich die Pflanzen sammt dem Boden ausgegraben und weiter cultivirt hatte, als normalen Verhältnissen, in allen übrigen Fällen aber als abnormen Verhältnissen entsprechend bezeichnet habe. Diese Versuche wurden von mir und theilweise gemeinschaftlich mit meinem Bruder fortgesetzt, was sich leicht durch Hinweisung auf Centralblatt 1851 und meine 1853 gedruckte Habilitationsschrift ausweist. Weiterhin nun ist von Dr. Jul. Sachs (über die gesetzmässige Stellung der Nebenwurzeln, Sitzungsber. d. Acad. d. Wissensch. zu Wien 1858) gleich Eingangs seiner Abhandlung behauptet worden, man könne Landpflanzen in Brunnen- oder Flusswasser ohne Erde zum Wachsen bringen, so dass dieselben, um Dr. Sachs eigne Worte zu gebrauchen, gesund und wohl sich befinden; als Kennzeichen, dass die Pflanze den Assimilationsprocess „*gehörig ausführe*", soll man es betrachten, wenn sie es bis zu einer Entwickelungsstufe bringt, wo bei regulärer Gestalt ihr Gewicht ein Vielfaches des Samengewichtes ist. Auf der zweiten Seite seiner Abhandlung, welcher vorstehende Zeilen entlehnt sind, bemerkt Dr. Sachs ausdrücklich, dass die Entwickelung von Blüthen und Samen noch von anderen Umständen abhänge, und weiterhin, dass er Phaseolus-, Pisum-, Vicia-, Dolichos- und andere Samen behandelte, und einige derselben bis zur Blüthe sich entfalten sah.

In dieser Abhandlung findet sich keine einzige Angabe einer Zahl, welche den Leser belehrte, wie vielfach das Gewicht der erzeugten Pflanze höher war als das des Samens, und namentlich nicht eine einzige Nachweisung

der Möglichkeit, dass Pflanzen vom Samen an durch die Bestandtheile des Fluss- oder Brunnenwassers ernährt werden können, dagegen enthält sie einige nähere Beschreibungen der äusseren Erscheinungen und Angaben über die Höhe, bis zu welcher Bohnen sich entwickelten, über die Anzahl der entwickelten Blätter und dergleichen. Die Versuche, auf welche vorstehende Abhandlung Bezug nimmt, datiren von 1857.

Im Jahre 1858 und zwar im Januarhefte der Ann. d. Chem. u. Pharm. p. 109 erschien v. Liebig's erste Abhandlung über einige Eigenschaften der Ackerkrume, welche ich viel früher schon gelesen hatte, als die soeben besprochene von Dr. Sachs mir zukam.

Jene Abhandlung v. Liebig's konnte nicht lange ohne Einfluss auf die Arbeiten der Agriculturchemiker bleiben, und gab auch mir den Anstoss zur Anstellung neuer Versuche über den Ernährungsprocess der Pflanze. Denn ganz abgesehen von den in derselben enthaltenen Thatsachen warf v. Liebig mit dem einzigen Satze, *die Pflanze entlehne ihre Nahrung nicht den im Boden vorhandenen Lösungen*, ein neues Licht auf das Gebiet der Agriculturchemie. Wenn dieser Satz bisher seiner Bedeutung nach noch nicht gehörig gewürdigt worden ist, so liegt dieses wohl lediglich darin, dass das Verständniss der (Ann. der Chem. CV, 111—113) v. Liebig dargelegten Begründung dieses Satzes nur für denjenigen Leser sofort überzeugend ausfallen konnte, der sich selbst mit den Eigenschaften der Mineralkörper unserer Erdoberfläche durch analytische Thätigkeit im chemischen Laboratorio hinreichend vertraut gemacht hat, und dabei alle hierbei in Betracht kommenden Körper, auch die, welche bei dieser Darlegung von v. Liebig gar nicht weiter mit in Rede gestellt wurden, klar vor Augen hatte. Diese Kenntnisse kann man aber nur bei dem Chemiker von Fach voraussetzen, und es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn in Folge dieses Umstandes der oben erwähnte Satz von mancher Seite her und namentlich von Pflanzenphysiologen einstweilen noch für eine blosse Ansicht gehalten wird, deren Richtigkeit erst noch zu erweisen sei.

Gerade darum aber musste v. Liebig's neue Lehre von ganz besonderem Interesse für den Agriculturchemiker sein, und diess um so mehr, als im weiteren Verlaufe der oben citirten Abhandlung demselben wichtige Gesichtspunkte aufgeschlossen werden, deren Auffassung auf die fernere Entwickelung seiner Wissenschaft den grössten Einfluss ausüben müssen.

Denn allein schon jene, p. 138—140 der citirten Abhandlung, über die Ackerkrume und die Beziehungen der Pflanze als organisirtes Wesen zu ersterer von v. Liebig ausgesprochenen Ansichten führen darauf hin, bei ferneren Untersuchungen den dem Boden innewohnenden Kräften ebensowohl Rechnung zu tragen, als den darin vorhandenen Stoffen, und obgleich nicht geleugnet werden kann, dass man die Porosität des Bodens, seine Flächenattraction und dergleichen als physikalische Eigenschaften desselben schon mannigfach berücksichtigt hat, so muss man es auf der anderen Seite doch auch zugestehen, dass mit den Erklärungen, welche Liebig den Way'schen und seinen eigenen Untersuchungen gab, die ersten Schritte zur Aufklärung der hier schwebenden Fragen gethan worden sind.

Ich meinerseits wenigstens bekenne es unverholen, dass gerade diese Aufklärungen mich dazu veranlasst haben zu versuchen wie weit Pflanzen bei völligem Abschluss des Bodens überhaupt gedeihen können. Diese Versuche beschäftigen mich nun bereits seit zwei Jahren und ich gedenke dieselben auch noch fernerhin fortzusetzen.

Die Frage, ob die Pflanze, wie man früher es allgemein annahm, ihre Nahrung durch blosses Aufsaugen der im Boden vorhandenen Lösungen zu sich nimmt, muss durch solche Versuche sich entscheiden lassen, und ist die ältere Ansicht richtig, so bietet dieses Verfahren auf die einfachste Weise alle Mittel, um sowohl die Qualität als die relativen Quantitäten der einzelnen Bestandtheile zu ermitteln, welche eine Pflanze normal zu ernähren vermögen. Ja selbst wenn dem Boden noch nicht einmal alle Mitwirkung bei der Pflanzenernährung abzusprechen wäre,

und nur noch die Voraussetzung gültig bliebe, der Boden halte gewisse Stoffe zurück und bereite so der Pflanzenwurzel eine zur Ernährung zweckmässige wässrige Lösung vor, würde man auf diesem Wege immer noch etwas erreichen, weil eben dieses Untersuchungssystem es zulässt, bis zu einem gewissen Grad das mit der Hand auszuüben, was der Boden in solcher Beziehung zu leisten vermag.

Sind aber die dem Boden eigenthümlichen Kräfte noch weiterhin thätig, bewirkte etwa seine Flächenattration z. B. eine Verdichtung der Kohlensäure und der übrigen mit der Luft in den Boden dringenden Gase, und wäre die Aufnahme der Atmosphärilien durch die Wurzel etwa von einer solchen vorausgegangenen Verdichtung in den Poren des Erdreichs abhängig, oder endlich übte der feste Boden, um mich eines Liebig'schen Ausdrucks zu bedienen, schon dadurch seine Polizei über den Verbrauch des Wassers selbst und der Mineralbestandtheile aus, dass er eben das flüssige Wasser von der Wurzel abhält, so wird es ein für allemal unmöglich bleiben, eine wahre Landpflanze vom Samen aus in wässrigen Lösungen normal fortzubringen.

Von solchen Gesichtspunkten ausgehend habe ich meine Versuche begonnen. Da ich zuerst nicht allein die Quantitäten, sondern auch die Qualitäten der als Nahrungsmittel anzuwendenden Stoffe als unbekannte anzusehen hatte, so konnte nur das Verfahren des empirischen Probirens hierbei eingeschlagen werden.

Um mich über diese Versuche so kurz als möglich zu fassen, will ich in dieser Beziehung anführen, dass ich im Ganzen folgende Stoffe angewandt habe:

Kali als kohlensaures, salpetersaures, schwefelsaures, phosphorsaures und kieselsaures.

Natron in nur geringen Mengen als schwefelsaures oder salpetersaures und kieselsaures.

Ammoniak in Form der phosphorsauren Ammoniakkalkerde, der kohlensauren, salpetersauren und schwefelsauren.

Talkerde als kohlensaure, phosphorsaure, schwefelsaure und salpetersaure.

Eisenoxydul als phosphorsaures oder schwefelsaures.

Eisenoxyd in Form der durch Kochen von Eisenvitriol mit Salpetersäure erhaltenen und mittelst Kali neutralisirten Lösung und dann in den Lösungen aufgeschlämmtes Eisenoxydhydrat, basisch-schwefelsaures, basisch-essigsaures, basisch-ameisensaures Eisenoxyd und frisch gefälltes phosphorsaures Eisenoxyd.

Was *die Säuren* anbetrifft, so sind die Formen, in welchen Schwefel, Phosphor und Salpetersäure in Gestalt von Salzen den Pflanzen angeboten wurden, mit Vorstehendem schon erledigt, die Kieselsäure wurde theils aus Fluorkiesel-, theils aus Kaliwasserglaslösung frisch gefällt oder in Form von Kaliwasserglas, wie oben schon mit angegeben, angewandt.

Von *organischen Stoffen* wurden humussaures Ammoniak und humussaures Kali, wässrige Auszüge aus faulem Holze und Moorerde, ameisensaure und essigsaure Salze bei diesen Versuchen benutzt.

Ich muss nun zuerst darauf hinweisen, dass bei allen von mir sowohl als auch von Anderen bis Ende 1859 angestellten Versuchen die Lösungen, in welchen die Pflanzen vegetirten, zu Anfang des Versuchs hergestellt und im Verlaufe der Vegetation selbst nicht weiter geändert wurden; dass ich übrigens noch im Winter 1859 auf 1860 und späterhin auch hierin noch eine wesentliche Abänderung getroffen habe, soll unten am Schlusse ausführlicher noch besprochen werden.

Als Ergebniss aller dieser Versuche, welche im Sommer 1858 begonnen und in den „Landwirthschaftlichen Versuchsstationen, 3. Heft, p. 181—203. 1859. und 4. Heft, p. 65—99. 1860.“ in ihren Details beschrieben wurden, habe ich angegeben, dass es gelang Bohnen bis zur Entwickelung reifer keimungsfähiger Samen zu bringen, wobei aber nur ganz unwesentliche Mengen organischer Substanz erzeugt wurden, insofern die Pflanze sammt dem von ihr erzeugten neuen Samen nicht mehr oder nicht viel mehr wog als der Same, aus dem diese Gebilde hervorgegangen

waren, vorher gewogen hatte. Die geringen Zunahmen, welche dabei in vereinzelten Fällen statt hatten, sind allein aus dem Umstande zu erklären, dass hier zufällig der Verbrauch der in den Cotyledonen vorhandenen Stoffe sehr langsam vor sich ging, wodurch die junge Pflanze auch in den Stand gesetzt war, längere Zeit als es bei den übrigen geschah, normal vom Cotyledon sich zu ernähren, wobei dann natürlicherweise durch die im Verlaufe dieser Zeit von den Blättern zersetzte Kohlensäure eine geringe Zunahme an organischer Substanz zu Wege gebracht werden konnte. Dieses gilt für alle Resultate, welche ich bis Ende des Herbstes 1859 erhielt.

Mit meiner letzten Abhandlung gleichzeitig und zwar „Landw. Versuchsstationen 1860. 4. Heft, p. 1—31", veröffentlichte Dr. Sachs zu Tharandt eine Reihe von Beobachtungen, welche theils bei Wurzelstudien gemacht worden sind, theils, und zwar von p. 22 an bis zum Schlusse speciell die Erziehung der Landpflanzen in Wasser betreffen, deren Gesammtheit meine Versuche sowohl als mich persönlich vielfach berühren.

In demselben Hefte, dem eben bezeichneten 4. der gedachten Zeitschrift, ist nämlich auch gerade meine letzte Abhandlung über die Erziehung der Landpflanzen in Wasser anzutreffen, und man sollte wohl erwarten, dass die Resultate der Arbeiten zweier Experimentatoren, falls Letztere nicht von ganz verschiedenen Gesichtspunkten ausgingen oder ganz verschiedene Untersuchungsmethoden einschlugen, wenigstens in den Hauptergebnissen übereinstimmend hätten ausfallen müssen.

Statt dessen aber stösst man bei Vergleichung dieser beiden Arbeiten auf die Erscheinung, dass bei dem beiderseits gleichen Ausgange von einem und demselben Gesichtspunkte und bei, so weit die Methoden vergleichbar sind, gleichem Verfahren ganz entgegengesetzte Resultate erhalten wurden.

Zur näheren Begründung dieser Behauptung muss ich einerseits darauf hinweisen, dass der Hauptgesichtspunkt beider Arbeiten zunächst der war, auszumitteln, bei irgend *welcher* Qualität, und bei irgend welchen bestimmten

Quantitäten der in wässrigen Lösungen vorhandenen Salze, mit oder ohne Beihülfe organischer Stoffe, eine wahre Vegetation bei Pflanzen, die durch wässrige Lösungen ernährt werden, stattfinden kann; man setzt dabei also einmal prüfungsweise voraus, der Boden habe bei der Ernährung der Landpflanze nur eine einzige Function, die darin bestehe, dass derselbe die im Boden vorhandenen Stoffe bloss ihrer Qualität und Quantität nach zweckmässig vorbereite.

Dr. Sachs drückt sich, was diesen Gesichtspunkt anbetrifft, auf p. 28 seiner Abhandlung folgendermaassen hierüber aus:

„Eine zweite Bedingung des Gedeihens der Landpflanzen in Wasser liegt in der Art und Weise wie man die zur Assimilation bestimmten Stoffe dem Wasser beimengt. Was hierbei das gegenseitige Verhältniss der einzelnen Salze, ihre absolute Menge und vor Allem die totale Concentration der ganzen Lösung betrifft, so *bildet diess gerade das Hauptproblem, welches durch die Vegetation in Wasser entschieden werden soll.*"

Ich will, um Wiederholungen zu ersparen, gleich hier den unmittelbar vorigem sich anschliessenden Satz noch anführen:

„muss also dem Gutdünken jedes Experimentators überlassen bleiben,"

weil dieser letzte Satz alles enthält, was Dr. Sachs über die Natur seiner Salzlösungen sowohl als über jene relativen Mengen der darin enthaltenen Salze, deren Ermittelung er selbst als das Hauptproblem hinstellt, mittheilt, es ist in der ganzen Abhandlung auch nicht ein einziges Salz und noch viel weniger ist irgend eine Salzmischung beschrieben, in welcher seine Pflanzen gezogen wurden, und es ist somit von Dr. Sachs auch nicht der mindeste Nachweis darüber gegeben worden, wie er bei Lösung seines Hauptproblems verfuhr.

Während er somit eine Beschreibung der wissenschaftlichen Methode, nach der jeder einsichtige und geschickte Experimentator bei Wiederholung der von Dr. Sachs angestellten Versuche zu demselben Resultate wie er ge-

langen müsste, nicht giebt, widmet Dr. Sachs mehrere Spalten der Beschreibung des äusseren Verfahrens, das aber, wie eine einfache Vergleichung derselben mit der meinigen ohne Weiteres zeigt, bis auf mehr oder weniger unwesentliche Kleinigkeiten übereinstimmt. In den Angaben des äusserlichen Verfahrens allein sind die beiden hier mit einander concurrirenden Abhandlungen überhaupt nur vergleichbar.

Ungeachtet nun Dr. Sachs, wie bereits oben bemerkt, auch nicht eine einzige Salzlösung nennt und beschreibt, schliesst derselbe p. 31 seine Abhandlung, nachdem er zuvor einiger von Duhamel vor mehr als 100 Jahren angestellten Versuche Erwähnung thut, und namentlich auf einen der letzteren, der eine Eiche betrifft, specieller eingeht mit folgenden Worten:

„Diese Eiche hatte vier bis fünf Zweige, einen Stamm von 19—20 Linien Umfang und mehr als 18 Zoll Höhe, Holz und Rinde waren normal, und alle Jahre erschienen neue Blätter (s. Duhamel du Monceau, Naturgeschichte der Bäume, übersetzt von Oelhafen v. Schöllenbach, Nürnberg 1764, V. Buch, p. 160—161). Diese schönen Resultate Duhamel's und meine unabhängig von ihm gemachten Untersuchungen dürfen nicht auf eine Linie mit den in alter und neuer Zeit oft gemachten Versuchen gestellt werden, wo man zu anderen Zwecken Pflanzen im Wasser keimen liess oder in Erde gekeimte Pflanzen eine Zeit lang in Wasser setzte. Die Frage ist eine ganz andere, ob Pflanzen eine Zeit lang in Wasser vegetiren können, oder ob sie im Stande sind, den ganzen Cyclus ihrer physiologischen Processe ohne Boden in normaler Weise zu durchlaufen. Dass einzelne Vegetationsacte der Landpflanzen ohne Mithülfe des Bodens stattfinden können, sind uralte Erfahrungen; das Blühen der Hyacinthenzwiebeln in Wasser, das Bewurzeln der Steckreiser z. B. der Weiden in Wasser scheinen eben so lange bekannt zu sein, wie das Keimen der Gerste ohne Boden bei der Malzbereitung. Allein wenn es darauf ankam, die Erziehung der Landpflanzen in Wasser zu einer wissenschaftlichen Methode zu erheben, so musste der Beweis geführt wer-

den, dass Landpflanzen nicht nur einzelne, sondern die ganze Reihe ihrer Lebensprocesse in normaler Weise im Wasser ausführen können. Wenn Duhamel's achtjährige Eiche in Bezug auf Holzpflanzen hierüber keinen Zweifel lässt, so wird dasselbe nicht weniger durch zwei im Tharandter Laboratorio 1859 erzogene Maispflanzen für einjährige Pflanzen bewiesen; die eine dieser letzteren erreichte eine Höhe von mehr als fünf Fuss, mit proportionaler Stärke aller Organe, blühte männlich und weiblich und zeigte eine Vermehrung der Trockensubstanz um mehr als das Hundertfache; eine andere ähnliche Maispflanze brachte vier gesunde, reife Körner, deren Gewicht allein doppelt so viel betrug als das des ursprünglichen Samens, und welche noch im Herbst starke Keimpflanzen lieferten, die ebenfalls ohne Erde keimten und im Wasser bis zum vierten Blatte wuchsen, wo sie dann durch einen Zufall zu Grunde gingen."

Vorstehende Zeilen sind dem Hefte der „*Landw. Versuchsstationen*", einer Zeitschrift, welche auf ihrem Titelblatte die Bezeichnung: „*Organ für wissenschaftliche Forschungen etc.*", führt, wörtlich entlehnt, und somit kann es sich, was ihren Inhalt anbetrifft, nur um die einzige Frage handeln: ist dieser Inhalt wahr oder nicht?

Ist er wahr, so ist damit:

1) v. Liebig's neue Lehre von der Ernährung der Pflanzen für alle Zeiten widerlegt und

2) der Agriculturchemiker aller weiteren Arbeiten hinsichtlich jenes Processes überhoben.

Denn was ist nun noch für den Agriculturchemiker zu zu thun übrig, und welche Wege darf er noch einschlagen?

Versuche an unter normalen Verhältnissen im Boden wachsenden Pflanzen noch anzustellen, wäre, da der Boden von nun an bloss als unnützer Ballast bei der Pflanzenernährung erscheint, widersinnig, und was bei den Versuchen in wässrigen Salzlösungen überhaupt als endgültiges Hauptresultat gewonnen werden kann, ist, da Dr. Sachs These oben sich nicht bloss auf die Maispflanze beschränkt, sondern die Landpflanze ausdrücklich in allgemeinster Fassung involvirt, alles bereits 1859 von Dr. Sachs

allein, wenn man seiner Angabe Vertrauen schenkt, erledigt und bewiesen.

Demnach muss es nun aber wohl einem Jeden, der für diesen Gegenstand sich lebhaft interessirt, mehr als wünschenswerth erscheinen, die Gründe, auf welchen die von Dr. Sachs aufgestellte These ruht, zu erkennen, und man wird auf dem natürlichsten Wege dazu sich veranlasst fühlen, die Beweiskraft der in obigem Satze zweimal als Beweise aufgeführten Thatsachen zu prüfen.

Jene „*Beweise*“ aber ruhen einzig und allein auf zwei Unterlagen. Für perennirende Pflanzen liegt der Beweis in der von Duhamel gezogenen 8jährigen Eiche, von 18 Zoll Höhe.

Ich habe nun schon oben darauf hingewiesen, dass man bei der Beurtheilung der Frage, ob eine Pflanze normal sich entwickelt, bevor man auf eine nähere Prüfung aller der hierzu erforderlichen Eigenschaften genauer eingeht, vor Allem zweierlei zu thun habe, dass man nämlich 1) die Gewichtsvermehrung, welche die künstlich erzogene Pflanze relativ zum Gewichte des Samens hat, und 2) das Gewicht derselben künstlichen Pflanze mit dem Gewichte einer unter normalen Umständen aufgewachsenen Durchschnittspflanze zu vergleichen habe. Nun aber hat eine 8jährige Eiche in gutem Boden einen Stamm von 1 bis 1,5 Zoll Durchmesser und 8 bis 12 Fuss Höhe mit einer Krone aus Dutzenden von 18 Zoll langen Zweigen. Man kann ferner leicht abschätzen, dass ein Stamm von 18 Zoll Länge nicht viel mehr Trockensubstanz dem Gewichte nach haben kann, als eine gesunde, kräftige Eichel. Obschon nun von Duhamel keine Angaben über Gewichte von Samen und geernteten Pflanzen gegeben worden sind, so reichen die von ihm beschriebenen Thatsachen doch vollkommen aus, um den Prüfenden zu überzeugen, dass sie gerade das Gegentheil von dem beweisen, was Dr. Sachs auf Grundlage derselben Thatsachen daraus folgert.

Der Versuch Duhamel's ist ein schlagender Beweis für den Satz, dass die Eiche in wässrigen Lösungen nicht normal gedeiht und nichts weiter.

Es bleibt also für Dr. Sachs These keine Stütze weiter als die von ihm selbst gegebene Versicherung, dass im Laboratorio zu Tharandt im Sommer 1859 zwei normale Maispflanzen von den oben angegebenen Eigenschaften erzogen wurden.

Durchsucht man die ganze Abhandlung, von welcher die oben vorgelegte These den Schluss ausmacht, so stösst man auf die bei Naturforschern ganz ungewöhnliche Erscheinung, dass dabei über die wissenschaftliche Methode, nach welcher diese Maispflanzen zu Stande kamen, auch nicht ein einziges Datum beigebracht wird. Dass diess nicht aus Unkenntniss der Punkte, auf die es ankommt, geschieht, dass Dr. Sachs sich des Unterschiedes zwischen äusserlichem Verfahren und wissenschaftlicher Methode selbst bewusst ist, davon giebt er hinreichend Zeugniss, indem er einerseits das äusserliche Verfahren für sich ausführlich beschreibt, und andererseits, p. 28 der eben citirten Abhandlung, getrennt hiervon selbst den Satz aufstellt:

„Das Hauptproblem sei die Ausmittelung eben jener relativen Salzmengen, in deren Lösungen die Pflanze normal gedeiht."

Ich habe desshalb in Form einer Erklärung und zwar Chem. Centralbl. 1860. p. 673 Dr. Sachs gegenüber 1) die Behauptung aufgestellt, es sei die von ihm aufgestellte These:

„dass Landpflanzen in wässrigen Salzlösungen normal vegetiren und ihr Erntegewicht gegen das des Samens um mehr als das Hundertfache vermehren können,"

von ihm durch Nichts bewiesen, nachdem ich in derselben Erklärung vorher schon darauf aufmerksam gemacht hatte, dass Dr. Sachs bei seinen Versuchen dasselbe äusserliche Verfahren einschlug wie ich, wobei ich aber bei den verschiedensten Mischungen der einigen Landpflanzen muthmaasslich wohl entsprechenden Salzlösungen und organischen Stoffe zu dem ganz entgegengesetzten Resultate gekommen war.

Ich habe allerdings in dieser Erklärung nichts weiter in Frage gestellt als die zwei in wässriger Lösung ge-

zogenen Maispflanzen, und man hat mich gefragt, warum ich gerade diese so scharf ins Auge fasste und sogar deren Bedeutung als in Wasser gezogener Pflanzen in Zweifel stellte, so dass dadurch die Verpflichtung auf mich fällt, über diess Verfahren Rechenschaft abzulegen.

Da Dr. Sachs überdiess in einer auf meine Erklärung erfolgten Gegenerklärung (Chem. Centralbl. 1860. p. 719) mich geradezu auffordert, meine inneren Motive in dieser Beziehung auszusprechen, so nehme ich keinen Anstand, hier in aller Kürze meine Beweggründe sowohl als die Punkte, die mich in der That an der Existenz jener beiden Maispflanzen als in Wasser normal gewachsener zweifelnd machten, hier ein für allemal offen darzulegen. Diese Beweggründe erwuchsen mir

1) aus den von Dr. Sachs 1858 in der oben schon citirten Abhandlung der Wiener Sitzungsberichte gemachten Angabe, dass er einige Landpflanzen bis zur Blüthe in blossem Fluss- und Brunnenwasser zog, und hierbei selbst als Kriterium für die Normalität der unter solchen Bedingungen erzeugten Pflanzen den Satz aufstellt, dass letztere an Gewicht um ein Vielfaches gegen das Gewicht des Samens zunehmen sollen.

Nun aber ist es leicht, aus der chemischen Beschaffenheit der Wässer nachzuweisen, dass weder das Brunnenwasser noch das Flusswasser, auch wenn solche um die Pflanzenwurzeln herum oftmals erneuert wurden, den darin vegetirenden Pflanzen die erforderlichen normalen Aschenbestandtheile in auch nur annäherungsweise entsprechenden relativen Verhältnissen darbieten kann, und da ich aus Erfahrung weiss, dass bei der Bestimmung der Gewichte der Trockensubstanz bei Pflanzen, falls jene nicht nach den Regeln der analytischen Chemie ausgeführt, und nicht auch die Aschenmengen dabei mit berücksichtigt werden, sehr leicht auch Irrthümer unterlaufen können, und namentlich da ich selbst erfahren habe, wie sehr man durch den Augenschein der Entwicklungen von Pflanzen, welche Cotyledonen von ansehnlichem Gewichte führen, getäuscht werden kann, falls man die Gewichte bloss nach Augenmaass abschätzt, so halte ich es für möglich, dass

bei jenen Pflanzen, welche Dr. Sachs 1857 im Brunnen- und Flusswasser zog, obschon er selbst die Regel giebt, dass man wägen soll, diess Kriterium nicht streng genug zur Prüfung der Resultate in Anwendung gebracht worden sei.

2) Aus dem Umstande, dass Dr. Sachs 1859 nicht mehr Fluss- und Brunnenwasser allein, sondern diese mit Zusatz von Salzen anwendet, ohne auch nur einen Grund für diese Aenderung im Verfahren oder eine einzige Angabe über die Salzlösungen selbst zu machen.

3) Aber und zwar ganz besonders daraus, dass Dr. Sachs bei der Beschreibung seines äusserlichen Verfahrens (Landw. Versuchsstation, 4. Heft, p. 22. 1860) hinsichtlich der Art und Weise, wie man die Samen, mit denen der Versuch beginnt, zum Keimen bringen soll, vorschreibt:

„Um vorläufig das Austreiben der Keimwurzeln zu bewerkstelligen, legt man die Samen in *feuchte Erde*, Sägespähne oder auf einen mit einer sehr dünnen Wasserschicht bedeckten Teller."

Hier steht das Keimen der Samen *in Erde* gleichwerthig in einer Linie mit dem Keimen in wässriger Lösung, und das ist es durchaus nicht.

Ein Keim, der in Erde sich entwickelt, erzeugt sofort normale Gebilde, und es stellt sich einem Jeden, der Versuche solcher Art selbst gemacht hat, nun ganz von selbst die Frage: wie lange waren die *keimenden Pflanzen* in der Erde? Es ist eine leichte Mühe, eine Versuchsreihe gerade mit Mais durchzuführen, indem man Maissamen wenige Tage, Wochen und Monate lang in der Erde sich entwickeln lässt, sie dann ausgräbt und in Brunnenwasser setzt, um sich davon zu überzeugen, dass die ausgegrabenen Pflanzen ganz anders als im Wasser und um so mehr normal sich entwickeln, je länger sie in der Erde verbleiben. Haben Pflanzen längere Zeit in Erde gestanden, so erweist es beim Versuche sich ganz gleichgültig, ob man sie in Fluss- und Brunnenwasser oder in mannigfach abgeänderte Salzlösungen stellt, und hat man Maispflanzen in der Nähe der Blüthezeit ausgegraben, so hat

es gar keine Schwierigkeit, dieselben so weit fortzubringen, dass nach künstlichem Bestäuben der weiblichen Blüthe Kolben mit ganz geschlossenen Reihen reifer Samen sich entwickeln, wobei solche Pflanzen, wenn sie bloss in Brunnenwasser stehen, eine solche Menge neuer Wurzeln treiben, dass diese nach dem Zerschlagen des Glases, worin sie sich befanden, ein ganz und gar dessen innere Gestalt nachahmendes verwirrtes Gewebe darstellen.

Das Keimenlassen mit Hinzuziehung des Bodens gehört in das Bereich der Untersuchungsmethoden für normale Verhältnisse, wo man dieses vorausgehen liess, bevor man die Versuchspflanze in wässrige Lösungen stellte, hat man gemischte Untersuchungssysteme eingeschlagen. Ich habe im Allgemeinen Nichts dagegen, wenn man auch solcher gemischten Systeme sich bedient, und habe gerade in diesem Sommer selbst mehrere Versuchsreihen mit Mais und Tabak angestellt, bei welchen, bevor man die Pflanze in die wässrige Lösung der Salze brachte, dieselben eine Zeit lang in fruchtbarer Erde gestanden hatten. Wenn man auf solchem Wege behufs der Erziehung von Pflanzen in Wasser zuvor den gärtnerischen Regeln Genüge gethan hat, so findet man jedesmal, dass in dem Maasse, als die normalen Vegetationsbedingungen längere oder kürzere Zeit fortliefen, die Versuchspflanzen nachher auch mehr oder weniger die später folgenden abnormen Bedingungen zu ertragen im Stande sind.

Diese Beweggründe sind es nun, die mich veranlasst haben, in einer gegen Dr. Sachs persönlich gerichteten Erklärung die Behauptung auszusprechen, dass er seine These überhaupt nicht begründet habe.

Ich stütze diese Behauptung auf die einfache Thatsache, dass Dr. Sachs in seiner Abhandlung es selbst ausspricht, die Bedingung des Gedeihens der Landpflanze in Wasser liege in der Art und Weise, wie man die zur Assimilation bestimmten Stoffe dem Wasser beimengt, und die Ermittelung der erforderlichen relativen Mengen und Concentration sei das Hauptproblem der ganzen Frage, und dass er auf die Frage:

„welche Salzmischungen waren denn die, in welchen wei Maispflanzen im Tharandter Laboratorio normal uchsen und um mehr als das Hundertfache des Samen-ewichtes an Trockensubstanz zunahmen“, keine Antwort eiter in seiner ganzen Abhandlung giebt als folgende:

„*Die Ermittelung dieser Verhältnisse muss dem Gutdünken nes jeden Experimentators überlassen bleiben.*“

Nach Darlegung dieser Vorgänge will ich nur die in r. Sachs Gegenerklärung enthaltenen Punkte, welche einer Erklärung die Spitze bieten sollen, kurz erledigen.

1) Hinsichtlich der beiden Maispflanzen, welche von r. Sachs als wissenschaftliche Beweise für seine These Anspruch genommen werden, sagt derselbe in der egenerklärung, er habe nur von einem erheblichen Ernte-ewicht (nicht gerade von mehr als dem Hundertfachen ie Dr. Knop anführe) gesprochen.

Diesen Punkt kann ich mit der einfachen Hinweisung ıf oben p. 339 Zeile 11 erledigen, wo nicht bloss deut-:h das mehr als hundertfache Erntegewicht von einer aispflanze angegeben, sondern auch noch von einer veiten ähnlichen Maispflanze die Rede ist.

2) Wenige Zeilen weiter sagt Dr. Sachs in seiner egenerklärung, er habe *eine einzige* Maispflanze *beispiels-eise* angeführt, während oben p. 339, was nicht abgeläug-et werden kann, von *zweien* die Rede ist, von welchen ne mehr als das Hundertfache wog, männlich und weib-:h blühte. Die andere ähnliche, heisst es oben p. 339, ile 11, hatte reife Samen, und gerade diese letztere igte Dr. Sachs im Herbste 1859 als eine im Wasser ezogene Maispflanze in Gegenwart sämmtlicher Vor-ände der landw. Versuchsstationen Sachsens vor. Da tzt seiner Gegenerklärung zufolge aber nur noch von ır einen beispielsweise angeführten anderen die Rede in soll, so muss die zweite in *natura* vorgezeigte also eichzeitig existiren und nicht existiren können.

Durch diese Gegenerklärung bin ich, so weit die Con-overse meine Person betrifft, nun aber auch vollkommen ruhigt, und ich will desshalb hinsichtlich dieser Gegen-klärung nichts weiter thun als auf einige Irrthümer, in

denen Dr. Sachs befangen zu sein scheint, hinweisen. Es geht nämlich aus drei verschiedenen Punkten der Gegenerklärung, 1) aus der darin enthaltenen Behauptung, Dr. Sachs habe in eben der Abhandlung (Landw. Versuchsstat. 4. Heft, 1860, p. 1—31) die Methode, welche ich von ihm fordere, ja beschrieben, 2) aus dem Citate einer neuen von Dr. Sachs, Landw. Versuchsstat. 5. Heft, 1860, geschriebenen Abhandlung: „über die Hindernisse bei Vegetationsversuchen", und 3) aus der wiederholten Hinweisung auf gärtnerische Geschicklichkeit hervor, dass Dr. Sachs der Meinung ist, ich hätte bei meiner Erklärung irgend etwas der Art, was in die Kategorie der äusserlichen Verfahren gehört, zum Gegenstand eines Streites machen wollen, während ich mich hierum auch nicht im Mindesten gekümmert habe. Ich forderte von ihm nur die wissenschaftliche Methode, nach der jeder einsichtige, wie ich mich ausdrückte, und geschickte Experimentator, wie Dr. Sachs ihn zu nennen vorzieht, dieselben Resultate erzielen kann, wie er, und verstehe dabei unter wissenschaftlicher Methode genau dasselbe, wie Dr. Sachs, wenn er die Ermittelung der Beschaffenheit der besprochenen Salzlösungen gerade so wie ich als das Hauptproblem bezeichnet, das zu lösen die Aufgabe ist.

Zu einer zweiten Berichtigung nöthigt mich der Umstand, dass Dr. Sachs in seiner Gegenerklärung die Prioritätsfragen herbeizieht und sich dabei den Anschein giebt, als ob die Bearbeitung der Methoden gerade ihm besonders obgelegen habe, indem er von Untersuchungsmethoden spricht, welche zwar bis zur Stunde noch nicht veröffentlicht worden sind, aber sobald sie zu Tage gefördert sein werden, sich Achtung bei geschickten Experimentatoren verschaffen sollen.

Obgleich Dr. Sachs in dieser Gegenerklärung meiner Meinung nach nichts weiter zu thun brauchte, als das Verfahren anzugeben, nach dem 1859 jene beiden normalen Maispflanzen erzielt wurden, um seinen Methoden Achtung zu verschaffen, wobei er ja darauf hinweisen konnte, worin diese sich von den von mir 1859 angewandten unterschieden, so umgeht derselbe diesen Punkt auch in dieser

Gegenerklärung mit derselben Consequenz, die er, so weit es sich um wissenschaftliche Methode handelt, in allen seinen bisherigen Schriften über diesen Gegenstand befolgte, und verweist dabei bezüglich der Entstehung zweier 1859 gezogener Pflanzen auf Methoden, die gegen Ende 1860 noch nicht beschrieben worden sind, um diese letzteren mit denen zu vergleichen, welche ich 1859 befolgt und seit der Zeit selbst längst verlassen und durch andere ersetzt habe.

Um also weiteren Missgriffen vorzubeugen, will ich Dr. Sachs vor einer solchen Vergleichung dadurch warnen dass ich ihn auf diesen Anachronismus aufmerksam mache, in Folge dessen seine Vergleichung zwei incommensurable Gegenstände betreffen würde, und ihn daran erinnern, dass ich ihm bereits im Winter 1859 auf 60 von den Abänderungen der Methoden, die ich noch gegen Ende des vorigen Jahres traf, und unten angeben will, mündlich Mittheilung gemacht habe.

Uebrigens hege ich, was Priorität der Methoden anbetrifft, nicht im Mindesten Besorgnisse, denn so dürftig meine bisherigen Resultate auch an und für sich sind, so hat nun einmal Niemand weiter als ich über Methoden der Art etwas bisher veröffentlicht, und wenn man unter methodologischen Studien die Ermittelung jener Salze in qualitativer Hinsicht versteht, durch welche eine Landpflanze ernährt werden kann, so zweifle ich nicht daran, dass, wo es sich um literarische Nachweisungen handelt, Andere dem Beispiele Dr. Sachs', der schon bei Beschreibung seines äusserlichen Verfahrens (Landw. Versuchsstat. 4. Heft, p. 1—31) mehr als einmal auf mir entlehnte Maassregeln zurückkommen musste, folgen, und auch die wenigen von mir herrührenden Methoden berücksichtigen werden.

Wie ich schon oben einige Mal bemerkt habe, wurden einige Methoden der Cultur von Landpflanzen unter den abnormsten Vegetationsbedingungen, nämlich unter Ausschluss des Bodens, seit vorigen Winter mehrfach modificirt. Ich will zum Schlusse dieser Abhandlung eine kurze Beschreibung von den Verfahrungsarten geben, welche

ich nun nach mancherlei Erfahrungen für die zweckmässigsten halte, damit diese, falls Versuche der Art noch weiteren Anklang finden sollten, allgemein benutzt werden können.

Was zunächst das äussere Verfahren anbetrifft, so eignen sich als Gefässe gläserne Blumentöpfe von 1,5 Liter Inhalt recht gut dazu, um sowohl die Lösungen, mit denen man experimentirt, als auch die Pflanzen, die man darin cultivirt, bequem zu handhaben.

Diese Blumentöpfe werden nun zuerst mit Brunnenwasser, oder, je nach dem Vorhaben, auch sogleich mit einer abgemessenen Lösung einer bestimmten Salzmischung gefüllt. Den Deckel dieser Gefässe bildet eine runde Scheibe von starker Pappe, in welche 5 grössere runde Löcher geschnitten sind, in welche die Stämme der Pflanzen später befestigt werden. Um nöthigenfalls eine oder die andere Pflanze aus einer solchen Oeffnung beliebig herausnehmen und wieder einsetzen zu können, führt man mit der Scheere einen radial gegen das Centrum der Pappscheibe gerichteten Schnitt auf jedes der vier um die fünfte centrale Oeffnung in der Pappscheibe herumliegenden Löcher. Man kann dann die Schnittränder in der Pappscheibe durch Auseinanderbiegen stets so weit öffnen, dass der Stamm der Pflanze, von dem Rande derselben her, ohne beschädigt zu werden, durch den radialen Schnitt in das entsprechende Loch gebracht werden kann, in welchem er mittelst Kork und Baumwolle befestigt wird.

Die Samen, aus welchen nun auf solchem künstlichen Wege Pflanzen gezogen werden sollen, breitet man in einer grossen gläsernen Krystallschale aus und giesst auf den Boden derselben eine dünne Schicht Wasser, in welcher die Samen, so lange sie quellen, unter Erneuerung des aufgesogenen Wassers häufig umgelegt werden; sobald das Aufquellen vollendet ist, entfernt man das flüssige Wasser bis auf ein Minimum und bedeckt die Schale mit einer Glasplatte. In dem mit Wasserdampf gesättigten Raume treten nun die Keimwurzeln sehr bald hervor, und man kann sie hier eine Länge von 1 bis 3 Zoll annehmen lassen.

Zu dieser Zeit befestigt man den Samen, indem man fünf derselben auf die Pappscheibe bringt und die Keimwurzeln durch die in derselben befindlichen Löcher hindurchsteckt, dergestalt mit loser Baumwolle, dass sie sich nicht verrücken können, füllt den gläsernen Blumentopf mit Wasser oder einer der Lösungen ganz voll, so dass die Keimwurzeln weit genug in den flüssigen Inhalt eintauchen, und lässt die Samen eine Zeit lang weiter sich entwickeln.

Sobald die junge Pflanze so weit ausgebildet ist, dass ihr Stamm eine hinreichende Festigkeit und Länge erlangt hat, stellt man sie in den Löchern der Pappscheibe vertical auf.

Dieses bewerkstelligt man leicht mittelst eines durchbohrten und der Länge nach in zwei Hälften aufgeschnittenen Korks und Baumwolle. Zunächst setzt man die beiden Korkhälften um den Stamm wieder zusammen und drückt denselben in das Loch in der Pappscheibe, worin die Pflanze bereits sich befindet, und stopft nun um den Stamm so viel Baumwolle in die geschlossene Durchbohrung des Korkes als erforderlich ist, um der Pflanze eine gesicherte Stellung zu geben, legt nun die Pappscheibe auf den eigentlichen Versuchstopf, der 1 Liter der zu prüfenden Salzlösung enthält, und stellt die Pflanze so hoch, dass der obere Theil der Wurzeln über den Flüssigkeitsspiegel zu stehen kommt.

Es ist jeder Zeit rathsam, mindestens fünf Pflanzen in einen und denselben Topf zu stellen, weil man bei Beobachtung von je fünf unter ganz gleichen Bedingungen stehenden Pflanzen besser Gelegenheit hat zu sehen wie weit schon bei der Entwickelung fünf verschiedener Samen Verschiedenheiten in der Ausbildung einzelner Organe eintreten, als wenn man nur eine einzige Pflanze in jedem Gefässe aufstellte, wozu man dann eine gewöhnliche Literflasche wählen kann, die ebenfalls mit Kork und Baumwolle sich zur Aufnahme der Pflanze herrichten lässt.

Was die Qualität der hierbei anzuwendenden Salze anbetrifft, so ist diese oben p. 334 schon angegeben, und wenn man die Quantitäten von Centigrammen bis 5 Grm.

eines einzelnen Salzes pro Liter variirt, so wird man damit die Grenzen erreicht haben.

Es war nun, nachdem meine ersten beiden Versuchsreihen von 1858 und 1859 ergeben hatten, dass bei solcher Cultur in wässrigen Lösungen eine wahre Vegetation gar nicht eintrat, leicht darauf zu kommen, dass möglicherweise die Beschränktheit der unter den Salzmengen möglichen Combinationen die Ursache davon sein konnte, dass kein anderes Resultat erreicht wurde.

Denn bei einer Lösung, die zu Anfang des Versuchs gleich fertig hergestellt wird, kann man den Kalk, die Talkerde, das Eisenoxyd immer nur in äusserst geringen Mengen gegen die Mengen der Alkalien in Lösung erhalten, sobald man 1 bis 5 Grm. phosphorsaures Kali in solche Lösungen mit aufgenommen hat.

Aus diesem Grunde änderte ich noch im vorigen Winter, indem ich mit Winterraps und Bohnen die Versuche fortsetzte, die Methoden dahin ab, dass ich mehrere Töpfe herrichtete, von welchem jeder ein oder mehrere andere Salze enthielt als der andere. Bei der einen Versuchsreihe arbeitete ich mit 4 Töpfen, von denen

A) eine Lösung von phosphorsaurem, schwefelsaurem und salpetersaurem Kali,

B) Brunnenwasser, worin feine Kreide, kohlensaure Talkerde und frisch gefälltes phosphorsaures Eisenoxyd vertheilt waren, in welches häufig Kohlensäure eingeleitet wurde,

C) eine Lösung von Humussubstanzen, z. B. einen wässrigen Auszug aus faulem Holz,

D) destillirtes Wasser enthielt. Indem nun die Pappscheibe in verschiedener Ordnung von dem Topfe A auf den Topf B, C und D gebracht wurde, war es möglich, die Mengen der Phosphorsäure und des Kalis gegen die der Erdsalze in weiteren Grenzen zu variiren, als es ausführbar ist, wenn man die Lösungen gleich zu Anfang für die ganze Dauer des Versuchs herrichtet.

Der Topf D, der destillirtes Wasser enthielt, sollte dazu dienen, die Pflanze von zu grossen Mengen Alkalien,

falls sie aus dem Topfe A solche aufgenommen hatte, wieder zu befreien.

Noch besser indessen erscheint es mir nach den Resultaten mehrerer Versuche zu sein, dass man auch das Umsetzen von einem Gefäss in ein anderes so viel als möglich umgeht, was sich folgendermaassen ausführen lässt.

Man bringe in ein Liter Wasser 1—2 Grm. Schlämmkreide, 0,5 Grm. kohlensaure Talkerde und ein 0,5 Grm. entsprechendes Gewicht von frisch gefälltem phosphorsauren Eisenoxyd. Diese Niederschläge werden durch Aufrühren mit der Feder häufiger in dem Wasser vertheilt und auf solche Weise mit der Wurzel in Berührung gebracht. Alle löslichen Salze, wie beispielsweise

Salpeter, Gyps,
phosphorsaures Kali, salpetersaurer Kalk,
schwefelsaures Kali, Ammoniaksalze,
Auszüge aus Humussubstanzen,

füge man in Form von Lösungen mit der Pipette aus titrirten Vorräthen in den jedesmaligen Versuchen entsprechenden Mengen und in Zeiträumen von 3 zu 3 oder 8 zu 8 Tagen in geringen Mengen hinzu.

Auf diesem Wege ist es wenigstens möglich, gegen die im Wasser gelöste Menge von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde, deren Löslichkeit man durch Einleiten von Kohlensäure vermehren kann, die Kalisalze, z. B. das phosphorsaure Kali in sehr geringen Mengen und doch auf lange Zeit hin in der Auflösung zu erhalten, ohne dass dadurch eine gar zu abnorme Aufnahme dieses Salzes durch die blosse Verdunstung des Wassers in den Blättern der Pflanze bedingt wird, dasselbe gilt vom Salpeter und anderen löslichen Salzen. Man hat bei diesem Verfahren einen ziemlich grossen Spielraum um die relativen Mengen der Salze, welche mit der Pflanzenwurzel in Berührung kommen sollen, beliebig und etwa nach Anleitung der durch Analyse einer Asche der normalen Pflanzen gewonnenen Data zu modificiren, und kann auch hierbei immer noch theilweisen Gebrauch von der ersteren Methode machen, indem man z. B. zeitweilig die Pflanzen in

destillirtes Wasser setzt, um zu prüfen, ob die Pflanze nach der Entledigung gewisser Salzmengen durch Endosmose etwa besser fortkommt.

Auf diesem letzteren Wege habe ich auch bei Mais, Winterraps und Bohnen, Kürbis, Lupinen noch das Erheblichste erreicht, und namentlich äusserlich ganz ansehnliche Pflanzen erzielt, obschon ich auch hier noch keinen einzigen Fall nennen kann, wo die erzeugten Pflanzen Anspruch auf eine *normale* Beschaffenheit machen könnten.

Man wird aus der Anlage dieser beiden Verfahrungsarten leicht erkennen, dass ich, überzeugt von der Richtigkeit der Liebig'schen Lehre, darauf ausging, jene Polizei, welche der Boden bei der Pflanzenernährung über die Zufuhr der Mineralstoffe zur Wurzel hin vollzieht, so viel als möglich in die Hand zu nehmen.

Ich habe durch meine früheren Versuche nachgewiesen, dass weder in einigermaassen stark alkalischen noch sauren Lösungen eine Pflanze gesund bleibt. Wenn nun aber aus den zahlreichen Analysen der Pflanzenaschen hervorgeht, dass in derselben kohlensaure Alkalien oftmals reichlich enthalten sind, wenn man weiss, dass man aus Holzasche durch Auslaugen mit Wasser Potasche gewinnt, und somit sich bewusst bleibt, dass das Kali in der Pflanze zum grossen Theil nicht an Mineralsäuren gebunden sein kann, so ist es selbstverständlich, dass eine Lösung, die bloss neutrale Alkalisalze, wie salpetersauren oder schwefelsauren Kalk, oder Salpeter und schwefelsaures oder phosphorsaures Kali enthält, auf die Dauer nicht geeignet bleiben kann, um die Pflanze normal zu ernähren, selbst wenn die Mischung zu Anfang des Versuchs der Natur ganz und gar entsprechend gewesen wäre. Denn wenn das Kali eines Salzes gebunden wird, so muss ein äquivalentes Quantum der Säure frei werden, von welcher nur ein Theil in der Pflanze verbleibt. Der andere Theil muss ausgeschieden werden und macht somit die Lösung sauer, während eine Säure, wenn die Pflanze im Boden vegetirt, an die in demselben nie fehlenden kohlensauren Salze des Kalks und der Talkerde übertreten kann und deren Basen von Neuem unter Kohlensäureentwickelung binden

und so fort der Pflanze stets von Neuem als Nahrungsmittel zuführen kann. Es lässt sich somit, wie ich glaube, wissenschaftlich der Beweis führen, dass die Lösungen, in welchen man Pflanzen cultiviren will, diesen Relationen der Pflanze zum Boden entsprechend behandelt werden müssen, was durch die oben angegebenen Maassregeln erreicht werden sollte.

Wenn ich nun bisher dem Wachsthume der Pflanzen in wässrigen Lösungen die Berechtigung der Normalität abgesprochen habe, so will ich jetzt, um jedes Missverständniss zu vermeiden, es schliesslich selbst geradezu aussprechen, dass ich dieses Verfahren nichtsdestoweniger für sehr wichtig halte, was ich übrigens schon in meiner ersten Abhandlung, in welcher ich die Versuche von 1858 beschrieb, gethan habe.

Ich ziehe es dem Verfahren Pflanzen in künstlichem Boden zu cultiviren weit vor, weil es dem Analytiker viel mehr Bürgschaft bietet, die einer Lösung beizugebenden Salzmengen sowohl als die nach der Ernte der Versuchspflanzen darin zurückgebliebenen Mengen der einzelnen Stoffe genau genug bestimmen zu können, und weil, wenn ein Bodenmaterial unter der Voraussetzung gewählt und angewandt wird, es sei bei der Pflanzenernährung indifferent, es ja eben auch für überflüssig erklärt ist, ein Ausspruch, der dann ohne Weiteres zur Anwendung des ersteren Verfahrens hinleitet. Indessen ist diess bloss ein praktischer Vortheil der Methode selbst, während diese nun, wie ich nicht im Mindesten zweifle, manche wichtige Aufschlüsse in Zukunft geben wird, sobald die Beobachter nur gewissenhaft zu Werke gehen. Uebereilen sollte man solche Versuche in keiner Weise, und sich vor Allem hüten, schon jetzt die Normalität zum Ziel zu nehmen.

Es wird gewiss schon anerkannt werden, wenn die Mittel und Wege genau angegeben werden, unter welchen eine Pflanze ein geringes Quantum organischer Materie aus bekannten und mit wissenschaftlicher Strenge definirten Stoffen erzeugt.

Wenn man beobachtet, dass Pflanzen wie Lemna, Hydrocharis ihre Nahrung einzig und allein aus einer wäss-

rigen Lösung entnehmen, dass Pflanzen wie Typha, Sparganium in Sümpfen wie auch auf sehr feuchtem Boden gedeihen, dass viele Gramineen halb untergetaucht so gut wie bis an die Wurzeln frei von Wasser in der Natur fortkommen, die wahre Landpflanze aber stets zu Grunde gehen sieht, wo der Boden mit Wasser überdeckt ist, so ist klar, dass die Natur damit selbst den Beweis liefert, dass es zwischen der wahren Landpflanze bis zur frei schwimmenden Wasserpflanze hin Abstufungen giebt, denen entsprechend bei der Cultur der Pflanzen in Wasser weniger oder mehr ein erhebliches Gewicht und Normalität erreicht werden kann. Wenn es demnach aber auch gelänge, die Brunnenkresse in Wasser normal zu erziehen, so folgt daraus noch keineswegs, dass auch eine determinirte Landpflanze wie die Bohne darin normal gedeihen, und noch weniger, dass in der äusserlichen Behandlung der Pflanzen etwas versäumt sein müsse, falls sie nicht fortkommt. Zunächst wird damit weiter Nichts bewiesen, als dass mit der einen Pflanze derartige Versuche leichter gelingen als mit der anderen, und diess versteht sich eigentlich von selbst.

Eine *Tradescantia* (*Cyanotis zebrina*, *Tradesc. hortorum*) bringt man in wässriger Lösung sehr leicht zur Entwickelung vieler Zweige. Noch im vorigen Winter zog ich nach dem zweiten von mir angegebenen Verfahren Raps, dessen unterste beiden Blätter 8 Centim. Länge und gegen 4—5 Centim. Breite hatten, die Pflanzen trieben einen kleinen Stengel, der sich später in dem Maasse, als die unteren Blätter abstarben und ausgesogen wurden, zu einer geringen Höhe erhob. Diese Pflanzen hatten trocken nach Abzug der Asche das 5 bis 6 fache Gewicht an organischer Substanz mehr als der Same. Obschon hierbei von einer normalen Entwickelung noch gar nicht die Rede sein kann, so ist es immerhin beachtenswerth, dass sich bei Bohnen doch das $1\frac{3}{4}$ fache, beim Raps das 5—6 fache Gewicht erreichen liess, denn es führt dieses Factum zunächst auf die Frage, wie lange ernähren die Cotyledonen eine junge Pflanze normal, und es ist einleuchtend, dass bei Pflanzen, wo die Assimilation in frühester Jugend sehr

energisch ist, im Laufe dieser Periode bei der einen Pflanze mehr bei der anderen weniger wirklicher Gewinn an organischer Substanz gefunden werden muss. Als eine normale Vegetation in wässriger Lösung aber werde ich auch fortan nur solche anerkennen, bei der die bei dem Versuche erzeugte Pflanze ohne Ausnahme alle die Eigenschaften hat, welche eine in fruchtbarem Boden gewachsene Pflanze derselben Art gewöhnlich zu haben pflegt, und so bereitwillig ich bin, es wohl anzuerkennen, wenn Jemand bei genauer Angabe der Quantitäten der Salze, die er anwandte, und der Behandlung, welche die Pflanzen beim Versuche erlitten, darlegt, wie er ein erhebliches Gewicht an organischer Materie producirte, ebensowenig kann ich mich damit zufrieden gestellt erklären, wenn man statt jener Angaben bloss von Salzlösungen unbestimmter Natur redet. Was die fernere Entwickelung dieses Verfahrens anbetrifft, so zweifle ich nicht daran, dass man unter den verschiedenen Gattungen der Pflanzen manche finden wird, die sich für den Versuch als geeigneter bezeichnen lassen, wenn man unter Gelingen des Versuchs nichts weiter als die Production einer ansehnlichen Gewichtszunahme im Vergleich zum Gewichte des Samens bei irgend einer beliebigen Pflanze verstehen will; begreift man aber unter Gelingen des Versuchs die thatsächliche Nachweisung, dass die wahre Landpflanze auf gedachte Weise normal ernährt werden könne, so kann nicht mehr von einer beliebigen Auswahl einer für die Behandlung in wässriger Lösung geeigneten Pflanze die Rede sein, der Versuch darf dann nur mit einer solchen gemacht werden, welche nach allen Richtungen hin für eine wahre Landpflanze anerkannt werden kann, und für letztere kann ich dem Unternehmen, eine Pflanze in wässrigen Lösungen *normal* zu erziehen, ein nur ungünstiges Prognosticon stellen, denn meine bisherigen Versuche deuten, wie ich glaube, schon zur Genüge an, dass der Boden bei der Ernährung der Landpflanze schon dadurch eine bestimmte Function ausübt, dass er das flüssige Wasser von der Wurzel abhält. Die eigentliche Landpflanze, wie Bohne,

Erbse, Lupine und namentlich auch der Mais schreitet in wässrigen Lösungen, bevor sie Stamm und Zweige gehörig entwickelt hat, voreilig der Blüthe zu.

XLV.

Untersuchung des in dem sogenannten Dika-Brote enthaltenen Fettes.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Vor einiger Zeit wurde ich von Hrn. Prof. Mulder beauftragt, eine Untersuchung auszuführen, über die Zusammensetzung eines Fettes, das als Bestandtheil eines von der Küste von Guinea herrührenden kolonialen Productes auftritt und als Surrogat für den gewöhnlichen Cacao in Betracht zu kommen scheint.

Bevor ich die Resultate mittheile, zu welchen diese Untersuchung geführt hat, sei es mir gestattet, kürzlich der Natur und Herkunft obengenannten Productes Erwähnung zu thun. In einer Notiz von O'Rorke, der als Arzt an einer Reise um die Welt Theil nahm, (*Journ. de Pharm. et de Chimie* 3. *Serie XXXI, p.* 275.) findet man darüber Folgendes:

Das Dika-Brot wird erhalten in der Form von Cylindern oder stumpfen Kegeln von ungefähr 3½ Kilog. Gew. Es besteht aus einer grossen Menge Mandeln, welche gröblich gepulvert und vermittelst eines gewissen Wärmeeffectes zusammen geknetet sind. Es hat eine graue Farbe und hie und da weisse Flecke, fühlt sich fettig an und besitzt einen Geruch, der dem des gerösteten Cacao und des gerösteten Mehles ähnlich ist. Sein Geschmack ist angenehm, einigermaassen bitter und adtringirend und erinnert an den des Cacao.

Der Baum, der das Dika-Brot liefert wird zu Gabon *oba* genannt. Er ist eine noch nicht genau bekannte Art Mangabaum (*Mangifera Gabonensis* nach Aubry-Lecomte) zur Familie der Anacardiaceen gehörig, der auf der ganzen afrikanischen Küste von Sierra Leone bis Gabon in grosser Menge angetroffen wird. Sein Habitus ist von dem der *Mangifera indica* verschieden und hat viel Aehnliches mit dem unserer Eichen. Er ist oft 15—20 Meter hoch und hat einen Durchmesser von $\frac{3}{4}$ Meter. Die weisslichen Blumen sind denen der *Mangifera indica* sehr ähnlich; die Blätter aber sind kürzer und weniger zugespitzt. Die Frucht, welche zu Gabon den Namen *iba* trägt, ist eine gelbe Steinfrucht von der Grösse eines Schwaneneies; sie enthält einen zweihülsigen Kern, der eine weisse, ölreiche Mandel von angenehmen Geschmacke umschliesst. Diese letztere ist noch mit einer röthlichen Hülle bekleidet.

Aus diesen Mandeln wird das Dika-Brot, eines der vorzüglichsten Nahrungsmittel der Eingeborenen zubereitet. Bisher haben letztere sie zu keinem anderen Zwecke verwerthet; ihre Fahrlässigkeit ist so gross, dass eine sehr ansehnliche Quantität der Samen nach der Ernte auf dem Boden zurückgelassen wird, wo sie von den Ratten aus den Wäldern von Gabon in wenigen Tagen geöffnet und ihres schmackhaften Inhaltes entleert werden. Die Ernte, welche ohne besondere Mühe geschieht, findet im November und December statt. Durch Kochen mit Wasser oder durch Pressen bei erhöhter Temperatur kann man 79—80 p.C. festen Fettes aus dem Dika-Brote erhalten. Dieses Fett ist, was Geschmack, Festigkeit und Geruch betrifft, dem Cacaofette ähnlich, schmilzt bei 30° C. und wurde von V. de Luynes mit Unrecht für eine Wachsart gehalten. Es brennt mit einer schönen weissen Flamme, ohne Geruch oder Rauch zu verbreiten und fast gänzlich ohne Rückstand. O'Rorke ist der Meinung, dass von diesem Fette ohne weitere Verarbeitung gute Kerzen verfertigt werden könnten, wenn man zu ihrer Umhüllung die Sebacylsäure benutzen könnte, welche in Folge ihres hohen Schmelzpunktes zuerst von Bouis zu dergleichen Zwecken empfohlen wurde.

Die Aehnlichkeit des Dika-Brotes mit dem Cacao hat O'Rorke auf den Gedanken gebracht, es unter Zufügung von Zucker und irgend eines aromatischen Körpers zu einer Art Chocolade zu verarbeiten. Das Resultat war sehr befriedigend. O'Rorke erwähnt noch viel die vortrefflichen Eigenchaften des Dika-Brotes Betreffendes, was mir etwas übertrieben scheint.

Der Preis des Dika-Brotes macht es möglich, es zu vielfältigen Zwecken anzuwenden; nach Aubry-Lecomte bezahlt man zu Gabon für 1 Kilogr. nur 60 bis 75 Centimes.

O'Rorke glaubt, das Dika-Brot könne ein sehr wichtiges Handelsproduct werden und zur Verfertigung von Kerzen und Seife dienen, ja sogar die Cacaobutter für die Pharmacie ersetzen, aber auch zur Verfälschung des echten Cacao angewendet werden.

Aubry-Lecomte war der Erste, welcher das Dika-Brot aus Gabon in Europa einführte. Eine Probe, die von ihm dem französischen Ministerium der Kolonien übersandt wurde, war schon 1855 auf der allgemeinen Industrie-Austellung zu sehen und bald nachher erschienen die ersten wissenschaftlichen Nachrichten darüber in der *Revue Coloniale.*

Das Dika-Brot, welches mir zu Gebote stand, war eine braune Masse, überall mit gelblichen oder weissen Puncten durchwoben. Es war ziemlich hart aber doch bröcklich und liess sich am besten durch Schaben mit scharfen Messern zertheilen.

Zur Untersuchung wurde eine gewisse Menge der zerkleinerten Masse mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung filtrirt und der Verdunstung überlassen. Das Fett, welches nach der vollkommenen Entfernung des Aethers zurückblieb, besass eine gelbe Farbe, eine ziemlich grosse Härte und einen eigenthümlichen Geruch, der mit dem der Cacao-Butter keine Aehnlichkeit hatte. Dieser Geruch haftete aufangs auch den aus dem Fette abgeschiedenen

fetten Säuren an und konnte davon erst durch einige Krystallisationen aus Alkohol entfernt werden. Wahrscheinlich hatte er dem frischen Materiale nicht angehört, sondern war in Folge einer geringen chemischen Zersetzung entstanden.

Die relative Quantität des aus dem Dika-Brote bereiteten Fettes betrug 66 p.C. Der Schmelzpunct, nach der Methode von Heintz bestimmt, war 33,5° C.

Durch eine mässig concentrirte Kalilösung wurde das Fett leicht verseift und die Natron-Verbindung, welche durch Kochsalz aus der alkalischen Seifenlösung abgeschieden wurde, war von ausgezeichneter Güte.

150 Grm. Fett wurden nun mit Kali verseift, durch Kochsalz wurde eine Natron-Verbindung abgeschieden und diese, nachdem sie mit Chlornatriumlösung ausgespült war, unter Zufügung von Ammoniak in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium niedergeschlagen.

Der Niederschlag, welcher die Kalksalze der gemengten fetten Säuren enthielt, wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Flüssigkeit wurde nach einigen Tagen vom Zurückgebliebenen durch Filtration getrennt und verdampft. Es blieb Nichts anderes als eine sehr geringe Menge einer hellgelben zähen Masse übrig, worin keine Oelsäure aufzufinden war. Die auffallende Abwesenheit von Oelsäure mag vielleicht dadurch sich erklären, dass geringe Mengen dieser Verbindung, welche ursprünglich zugegen waren, eine Zersetzung erlitten haben.

Nachdem die Abwesenheit der Oelsäure auf diese Weise dargethan war, wurde die zurückgebliebene Masse wieder getrocknet, von Aether befreit und durch Salzsäure zersetzt. Die Säure, die sich nach der Einwirkung abschied, war bei der mittleren Zimmertemperatur fest und wurde nach der von Heintz bei seinen zahlreichen Untersuchungen über die Fette erprobten Methode behandelt.

Zuerst wurde also die Gesammtmenge der fetten Säuren in Alkohol gelöst und krystallisirt. Ungefähr ein Siebentel der angewandten Substanz schied sich nach der Erkaltung krystallinisch ab. Diese Krystalle wurden ab-

gesondert und die abfiltrirte alkoholische Lösung der fractionirten Präcipitation mit essigsaurem Baryt unterworfen. Die hierzu dienende Flüssigkeit war in folgender Weise bereitet worden: 100 Grm. kohlensauren Baryts wurden in Essigsäure gelöst, die Lösung zur Syrupdicke verdampft und nach Verdünnung mit Wasser noch einmal zu einem geringen Volumen gebracht, um den Ueberschuss von Essigsäure möglichst vollständig zu verjagen. Sodann wurde die geringe Quantität der noch zurückgebliebenen freien Säure durch Zufügung von Ammon abgestumpft und zuletzt die Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser auf ein Volum von 400 C.C. gebracht. Da das Aequivalent des kohlensauren Baryts 90,5, das der Laurinsäure 200, das der Myristinsäure 228 beträgt, so ist eben genannte Lösung gerade so concentrirt, dass 2 C.C. davon hinreichen, um etwa ein Grm. der oben genannten fetten Säuren zu präcipitiren. Für jedes Glied der Reihe $C_nH_nO_4$ ist selbstverständlich die Menge essigsauren Baryts, welche zur Präcipitation von 1 Grm. Säure gefordert wird, verschieden, und wenn man also stets dieselbe Quantität der besprochenen Barytsalzlösung zur Zersetzung der Flüssigkeit anwendet, wird man nicht immer dieselbe Menge der fetten Säuren niederschlagen Dieser Fehler hat jedoch für unsern Zweck keine besondere Wichtigkeit.

Zuerst wurde nun der aus Alkohol krystallisirte Theil untersucht. Dieser hatte anfangs einen Schmelzpunkt von 46° C., der aber nach einer zweiten Krystallisation auf 48° C. stieg und endlich nach einer sechsmal wiederholten Reinigung auf 53° C. constant blieb. Diese Säure, welche bei langsamer Erkältung aus einer ziemlich concentrirten Lösung in sehr schönen Blättern krystallisirte, schien mir, ihrem Schmelzpunkte nach, Myristinsäure zu sein. Um zu erfahren, ob meine Vermuthung begründet war, wurde die ganze Menge der gereinigten Säure, die nur 3½ Grm. betrug, durch fractionirte Präcipitation mit essigsaurem Baryt in zwei Theile geschieden in der Weise, dass der niedergeschlagene Theil nur ⅛ des Ganzen betrug. Die Säure, welche aus dem Niederschlage und die, welche aus der übrig gebliebenen Lösung abgesondert

wurden, hatten beide einen Schmelzpunkt von 53,8° C. und zeigten sich in jeder Hinsicht identisch. Ein Theil davon wurde nun einer Elementaranalyse unterworfen, welche die folgenden Resultate lieferte:

0,2441 Grm. der Säure (eine Stunde lang bei 120° C. getrocknet) gaben 0,6582 Grm. CO_2 und 0,2733 Grm. Wasser. Hieraus wurden folgende Zahlen berechnet:

C	73,54
H	12,45

Die Formel $C_{28}H_{28}O_4$ erheischt 73,68 p.C. C. und 12,28 p.C. H.

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen lässt Nichts zu wünschen übrig und wird noch näher bestätigt durch folgende Bestimmungen des Baryt- und Magnesiagehaltes der entsprechenden Baryt- und Magnesiasalze.

0,6415 Grm. Barytsalz mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,2476 Grm. BaO, SO_3, 25,34 p.C. BaO entsprechend. Die Formel, $C_{28}H_{27}O_3$ BaO (das Aeq. des Baryums = 68,5 angenommen) fordert einen Barytgehalt von 25,89 p.C.

0,7644 Gr. Magnesiasalz gaben nach Glühen 0,0649 Gr. oder 8,36 p.C. MgO. Die Formel $C_{28}H_{27}O_3$, MgO fordert ebenfalls 8,36 p.C. MgO.

(Das Baryt- und Magnesiasalz waren beide durch Zersetzung einer mit Ammoniak übersättigten Säurelösung mittelst Chlorbaryum und Chlormagnesium erhalten.)

Nachdem also die Anwesenheit der Myristinsäure als Bestandtheil des aus Alkohol krystallisirten Theiles dargethan war, ging ich zur Untersuchung der vereinigten weingeistigen Flüssigkeiten, welche vom krystallisirten Theil abfiltrirt waren, über. Ich präcipitirte diese portionsweise mit der oben beschriebenen Lösung von essigsaurem Baryt und erhielt so zwölf verschiedene Barytsalze, welche nach Zersetzung mit Salzsäure Körper lieferten, deren Schmelzpunkte aus folgender Tabelle ersichtlich sind:

Nr.	1	43,5°
„	2	41
„	3	41
„	4	40,9
„	5	41,5
„	6	35
„	7	33,5
„	8	35,5
„	9	34
„	10	35
„	11	32
„	12	27

Diese Säureportionen wurden nun jede für sich in wenig warmem Alkohol gelöst, jedoch nur aus den zehn ersteren krystallinische Producte erhalten. Der Schmelzpunkt dieser letzteren war sogleich viel höher als der, der in obiger Tabelle bezeichneten Körper, nämlich:

Nr.	1	50°
„	2	49
„	3	48
„	4	47,6
„	5	46
„	6	46
„	7	47
„	8	46,5
„	9	41
„	10	36,5

Sie gaben alle nach wiederholter Reinigung durch Krystallisation Säuren von 53,8° Schmelzpunkt. Ich krystallisirte sie sämmtlich noch einmal und erwies ihre Selbstständigkeit nach der von Heintz angegebenen Methode. Eine Elementaranalyse, welche von Hrn. Keede, Math und Phil. Nat. Stud., ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

0,2663 Grm. der Säure, eine Stunde lang bei 120° C. getrocknet, gaben 0,7195 Grm. CO_2 und 0,2990 Grm. Wasser. Hieraus berechnete man folgende Zahlen für den Procentgehalt an Kohlen- und Wasserstoff:

C	73,69
H	12,43

welcher erweist, dass die durch fractionirte Präcipitation

erhaltenen Säuren grösstentheils aus Myristinsäure bestehen.

Es blieb mir nun noch zu untersuchen übrig, welche Säuren ausserdem noch zugegen waren. Natürlich konnten hier diejenigen fetten Säuren erwartet werden, welche ein im Vergleich der Myristinsäure niedrigeres Aequivalent haben. Ein einfaches Experiment war jedoch hinreichend, um darzuthun, dass von Caprylsäure, Capronsäure und Buttersäure keine Spur zugegen sein konnte. Durch Destillation der oben bezeichneten Säuren Nr. 11 und Nr. 12 mit Wasser erhielt ich nur eine feste fette Säure, welche bei der Zimmertemperatur (18° C.) fest war, keinen Geruch hatte und durch fractionirte Präcipitation mit essigsaurem Baryt in zwei heterogene Theile getrennt werden konnte. Der Umstand, dass diese Säure sich nichtsdestoweniger bei Destillation mit Wasser im Recipienten ansammelte, und einen Schmelzpunkt von 33,5° C. zeigte, liess mich vermuthen, dass ich Caprinsäure vor mir hatte und anfangs glaubte ich, dessen so sicher zu sein, dass ich die von früheren Chemikern herrührende Bestimmung des Schmelzpunktes der Caprinsäure als fehlerhaft ansehen zu dürfen glaubte.

Indessen war die Quantität der von mir für Caprinsäure gehaltenen Verbindung sehr gering und reichte nicht hin, um die Anwesenheit derselben mit Gewissheit darzuthun. Ich entschloss mich also, da ich auch noch die Laurinsäure zu suchen hatte, eine neue Quantität von 300 Grm. Fett zu verseifen und die daraus, nach Abscheidung der Myristinsäure erhaltene alkoholische Säurelösung mit der bei der ersten Untersuchung übrig gebliebenen zu vereinigen.

Die Gesammtmasse wurde nun von Neuem der fractionirten Präcipitation unterworfen, nachdem Alles, was nach Erkaltung bis zur Zimmertemperatur auskrystallisirt werden konnte, möglichst vollständig abgeschieden war. Auf diese Weise erhielt ich Barytsalze und aus diesen durch Zersetzung mit Salzsäure, Säuren, welche gewaschen und getrocknet, folgende Schmelzpunkte zeigten:

A	42°	C.
B	36	„
C	33,5	„
D	36	„

Von diesen wurden A, B und C wieder jede für sich durch essigsauren Baryt in vier Theile getrennt. Nur die fette Säure aus dem Barytsalze, welches zuerst aus A sich abgeschieden hatte, enthielt noch ein wenig Myristinsäure; die elf übrigen waren davon vollkommen frei und hatten einen Schmelzpunkt, der nicht über 42° C. lag.

Der Theil D, worin ich Caprinsäure zu finden sicher erwartete, wurde nun in Alkohol gelöst und die Lösung bei gelinder Wärme mit soviel Wasser versetzt, dass sich ein Theil wieder auszuscheiden anfing. Sodann wurde die Lösung in eine Kältemischung gestellt und in der Weise versucht, sie zum Krystallisiren zu bringen. Diess gelang mir vollkommen; die körnigen Krystalle wurden schnell abfiltrirt, gepresst, an der Luft getrocknet und während einer Stunde auf 120° C. gehalten. Eine Elementaranalyse, welche mit dieser getrockneten Säure ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

0,2386 Grm. der Substanz gaben 0,6315 Grm. CO_2 und 0,2640 Grm. Wasser.

Berechnet man hieraus die procentische Zusammensetzung, so erhält man die Zahlen:

C	72,18
H	12,29

welche keineswegs mit der Caprinsäure, sondern mit der der Laurinsäure übereinstimmen. Die Formel $C_{20}H_{20}O_4$ der esteren Säure erheischt einen Procentgehalt von 69,77 C. und 11,63 H, während die Laurinsäure $C_{24}H_{24}O_4$ gerade 72 p.C. C. und 12 p.C. H enthält.

Dieses Resultat veranlasste mich nun auch den Schmelzpunkt der analysirten Säure genau zu untersuchen. Ich verseifte Alles, was mir davon noch übrig war, mit Kali, kochte die Seifelösung eine Stunde lang, um die letzten Spuren von Alkohol zu entfernen und zersetzte die Seife mit Schwefelsäure. Die abgeschiedene fette Säure wurde ferner so lange mit Wasser destillirt, bis sich etwa

1 Grm. davon im Recipienten gesammelt hatte. Diese überdestillirte Säure wurde nun 1½ Stunde lang in einem Luftbade einer Temperatur von 120° C. ausgesetzt. Als nun der Schmelzpunkt bestimmt wurde, fand ich ihn auf 43,5°, gerade wie die von Heintz geprüfte Laurinsäure. Die zweite von mir im Dika-Brote aufgefundene Säure war also *Laurinsäure*, und der zuerst beobachtete Schmelzpunkt dieser Verbindung, wahrscheinlich in Folge einer Spur von eingemengtem Weingeist zu niedrig ausgefallen.

Zur Bestätigung dieses Ergebnisses bereitete ich aus derselben Säure nach der von Heintz befolgten Methode, ein Kupfer- und ein Silbersalz, welche bei der Elementaranalyse folgende Resultate lieferten:

0,3260 Grm. des Kupfersalzes gaben 0,7452 Grm. CO_2 und 0,2943 Grm. HO.

0,5301 Grm. derselben Verbindung gaben 0,0914 Grm. CuO.

0,2812 Grm. des Silbersalzes gaben 0,4908 Grm. CO_2 und 0,1984 Grm. HO.

0,2352 Grm. desselben Salzes gaben 0,0809 Grm. metallisches Silber.

Die hieraus berechneten Zahlen sind:

Kupfersalz.			Silbersalz.		
C	62,34	—	C	47,60	—
H	10,03	—	H	7,84	—
CuO	—	17,24	Ag	—	34,82

Sie stimmen gut überein mit denen, welche aus den Formeln des laurinsauren Kupfer- und Silberoxydes abgeleitet sind und welche ich hier zur Vergleichung folgen lasse:

Kupfersalz.			Silbersalz.		
C	62,42	—	C	46,91	—
H	9,93	—	H	7,49	—
CuO	—	17,20	Ag	—	35,18

Um endlich zu prüfen, ob ausser der Myristinsäure *nur* Laurinsäure zugegen war, analysirte ich auch die zuerst präcipitirten Säuren, welche aus den (S. 364) mit A, B und C bezeichneten Portionen abgeschieden waren und die keine

Myristinsäure mehr enthielten. Die Resultate folgen hierunten:

0,2370 Grm. der Säure A Nr. 2 gaben 0,6000 Grm. CO_2 und 0,2587 Grm. HO.

0,3086 Grm. der Säure A Nr. 4 gaben 0,8122 Grm. CO_2 und 0,3368 Grm. HO.

Der hieraus berechnete Procentgehalt von Kohlen- und Wasserstoff ist folgender:

	A Nr. 2.	A Nr. 4.
C	72,09	71,77
H	12,12	12,13

welcher wieder die Identität der untersuchten Säure mit Laurinsäure erweist.

Es ist also aus Obigem ersichtlich, dass sich nur Myristinsäure und Laurinsäure unter den im Dika-Brote enthaltenen fetten Säuren finden. Es ist schwierig, zu bestimmen, wie gross die relative Menge beider ist; nur soviel glaube ich mit Gewissheit behaupten zu können, dass die Quantität der Myristinsäure das Uebergewicht hat und viel mehr als die Hälfte der bei Verseifung des Fettes entstehenden fetten Säuren beträgt.

Schliesslich möge hier noch bemerkt sein, dass in den Handbüchern der Chemie die Flüchtigkeit der Laurinsäure nicht angegeben wird, obgleich schon Görgey in seiner Abhandlung über die aus Cocosbutter bereiteten Säuren gezeigt hat, dass bei der Destillation eines Gemenges von fetten Säuren mit Wasser, alle diejenigen Säuren mehr oder weniger verflüchtigt werden, welche ein niedrigeres Aequivalent haben als das der Palmitinsäure.

XLVI.
Untersuchung über die festen fetten Säuren der Cocosbutter.

Von
Dr. **A. C. Oudemans** jun.,
Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Die Cocosbutter ist schon öfters der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, und dennoch sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung immer noch einige Zweifel übrig geblieben. Mögen auch Viele, aus kritischen Gründen den von Görgey erhaltenen Resultaten die grösste Wahrscheinlichkeit beilegen, so ist es doch bei Vergleichung der verschiedenen Angaben unmöglich, ein bestimmtes Urtheil zu fällen.

Dem zufolge hielt ich es nicht für überflüssig, die Säuren der Cocosbutter von Neuem einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen; besonders schien es mir von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob darin eine Säure der Formel $C_{26}H_{26}O_4$ vorkommt und überhaupt, welche Säuren von der Formel $C_nH_nO_4$ mit einem Kohlenstoffgehalt über C_{20} darin aufzufinden seien. Ueber die Anwesenheit von Capron-, Capryl- und Caprinsäure lassen die Untersuchungen von Fehling und Görgey sonst keinen Zweifel übrig.

Bevor ich zur Beschreibung meiner Versuche schreite, sei es mir vergönnt, kürzlich die Ergebnisse zu erwähnen, zu welchen die Arbeiten früherer Chemiker geführt haben und die von ihnen angewendeten Methoden zu beschreiben.

Die erste beachtenswerthe Arbeit über unseren Gegenstand ist die von Brandes (Arch. d. Pharm. XXXV), der aus Cocosbutter eine feste fette Säure von 25—27° Schmelzpunkt bereitete. Wir finden von ihm keine Elementaranalyse der abgeschiedenen Säure und nur Einiges über die Eigenschaften der Cocinsäure.

Die Untersuchungen von Bromeis und Saint-Evre, beide fast in derselben Weise ausgeführt, gaben ganz verschiedene Resultate.

Ersterer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, p. 280) krystallisirte das Gemenge von fetten Säuren, das aus Cocosseife bereitet wurde, wiederholt aus Alkohol und erhielt so eine Säure von 35° C. Schmelzpunkt. Die Analyse dieser Verbindungen gab folgende Zahlen für den Kohlen- und Wasserstoff.

C	73,60	73,35	72,46	72,09
H	12,27	12,25	—	12,04 *)

Aus diesen Ergebnissen und aus den Resultaten, welche die Analyse der aus der Säure bereiteten Salze lieferten, leitete Bromeis eine Formel $C_{27}H_{27}O_4$ ab, die übereinstimmt mit 73,26 p.C. C. und 12,22 p.C. H. Bromeis hat keine anderen Bestandtheile der Cocosbutter erforscht, nur theilt er noch mit, dass er durch Pressen der rohen Säure eine kleine Menge einer Oelsäure erhielt vom scharfem, dem der Cocosbutter ähnlichen Geruch. Ob hier wirklich an Oelsäure oder an Caprin- und Caprylsäure gedacht werden muss, lässt sich nicht entscheiden.

Von ganz anderer Art sind die von Saint-Evre (*Ann. de Chimie et de Phys.* [3] XX, *p.* 91) erhaltenen Resultate. Dieser Chemiker bereitete durch Krystallisation eine feste Säure aus dem Gemenge der rohen Säuren, zog das daraus erhaltene Bleisalz mit Aether aus und schied hieraus einen Körper ab, der von Neuem einer Krystallisation unterworfen wurde.

Dieser Körper, wovon aus 600 Grm. nur 7—8 Grm. erhalten wurden, hatte zwar denselben Schmelzpunkt als die von Bromeis bereitete Säure, nämlich 34,7° C.; die Analyse führte jedoch zu folgenden Zahlen:

C	70,79	70,88	70,90
H	11,08	11,88	11,89

*) Diese und die nachher folgenden Zahlen sind nach den neueren *Aequivalenten* der Elemente C = 6, H = 1, Ag = 108 berechnet.

woraus die Formel $C_{22}H_{22}O_4$ abgeleitet wurde, welche mit **70,96** p.C. C und **11,83** p.C. H übereinstimmt.

Saint-Evre führt ausser der Cocinsäure noch die Oelsäure und das Glycerin als Bestandtheil der Cocosbutter an, kennbar durch die bei trockner Destillation erhaltenen Producte. Die Resultate, welche die Analyse einer im Destillate erhaltenen Säure lieferte, stimmen wirklich sehr gut mit der Formel der Sebacylsäure überein.

Auch Pelouze und Boudet (*Ann. de Chim. et de Phys.* [2] *LXIX, p.* 40) scheinen sich mit der Untersuchung der Cocosbutter beschäftigt zu haben; es gelang mir leider nicht, mehr von ihren Erforschungen zu erfahren als Folgendes, was an der citirten Stelle gelesen werden kann. „*L'huile de Coco nous a fourni un résultat remarquable et inattendu; la graisse solide qu'elle renferme et qui sert dans quelques parties de l'Afrique à fabriquer des bougies n'est autre chose que l'élaidine, substance que l'art seul avait fait connaître jusqu'a ce jour.*"

Nur kürzlich erwähnen wir die Arbeit von Fehling (Ann. d. Chem. und Pharm. LIII, 399) der die in der Cocosbutter enthaltenen flüchtigen fetten Säuren untersuchte. Durch Sättigung der Flüssigkeit, welche bei Destillation von Cocosseife mit verdünnter Schwefelsäure überging, mit Baryt bekam er ein Gemenge von Barytsalzen, welche sich leicht vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser trennen liessen und worin zwei Säuren, die Capron- und die Caprylsäure aufgefunden wurden.

Die vollständigste Untersuchung über die Säuren der Cocosbutter ist ohne Zweifel von Görgey angestellt worden. Seine Methode ist ganz verschieden von der, welche von Bromeis und Saint-Evre angewendet wurde und gestattet nicht nur *eine* Säure, sondern auch mehrere Säuren zugleich aufzufinden.

Nach einer Prüfung der verschiedenen Methoden, welche bisher zur Trennung von fetten Säuren benutzt wurden, gelangte er zu folgenden Resultaten:

1) durch Destillation mit Wasser, selbst wenn sie im Vacuo vorgenommen wird, kann keine Trennung der fetten Säuren ausgeführt werden; denn die Säuren, welche

weniger Kohlenstoff als C_{32} enthalten, gehen alle in grösserer oder geringerer Menge ins Destillat über, während im Residuum sogar nach längerer Erhitzung fette Säuren von 8 bis 32 Aeq. C. zurückbleiben.

2) Die Trennungsmethode durch Abfiltriren des flüssigen Theiles der fetten Säuren vom festen bei bestimmten Temperaturen ist ebenfalls unzuverlässig.

3) Die Krystallisation der Säuren aus Alkohol giebt bessere Resultate als die vorhergehenden Methoden, lässt aber noch viel zu wünschen übrig.

Der Weg, welchen nun Görgey zur Untersuchung der von ihm erhaltenen Säuren befolgte, war überhaupt dieser, dass er die gemengten Barytsalze durch Krystallisation aus Wasser von einander trennte und reinigte. Um aus Gemengen von Säuren die rohen Barytsalze zu bereiten, wurden erstere mit Baryt gesättigt, wenn das Kohlenstoff-Aequivalent geringer war als C_{16} und im entgegengesetzten Falle nach Uebersättigung mit Ammon durch Chlorbaryum niedergeschlagen.

Das Merkmal zur Entscheidung, ob die vorliegenden Salze selbstständig seien oder nicht, bestand darin, dass sie nach zwei auf einander folgenden Krystallisationen gleiche Zusammensetzung zeigten. Die in dieser Weise geprüften Salze wurden nun, nachdem sie noch einmal aus Alkohol krystallisirt wurden, untersucht.

Auf diese Weise fand Görgey als Hauptbestandtheil der in der Cocosbutter enthaltenen Säuren Laurinsäure, und neben Capron- und Caprylsäure noch die Caprinsäure, die von Fehling übersehen war, im flüchtigen Theil übrigens wurden die Angaben dieses Chemikers, die Capron- und Caprylsäure betreffend, bestätigt.

Die Laurinsäure war jedoch nicht die Säure aus der Cocosbutter, welche das höchste Aequivalent hatte. Denn als Görgey versuchte, nach den Angaben Saint-Evre's Cocinsäure darzustellen, erhielt er noch eine Säure mit einem Schmelzpunkt von 56°, die 74,35 p.C. C und 12,43 p.C. H enthielt, also ziemlich genau mit der Formel $C_{30}H_{30}O_4$ (worin C = 70,38 p.C. und H = 12,4 p.C.) übereinstimmte. Der Umstand, dass die daraus bereitete Silberverbindung

nach langem Auswaschen 31,76 p.C. Silberoxyd enthielt, brachte Görgey auf die Vermuthung, dass die Säure von 56° C. Schmelzpunkt ein Gemenge von Palmitin- und Myristinsäure war.

Was die Säuren betrifft, welche Bromeis und Saint-Evre gefunden zu haben glauben, so betrachtet Görgey die Säure $C_{22}H_{22}O_4$ als ein Gemenge von Laurin- und Caprinsäuse, die von Bromeis beschriebene Substanz für ein Gemenge von Myristinsäure und Laurinsäure.

Schliesslich beschreibt Görgey noch eine Säure, die er nicht näher untersucht, aber unter folgenden Umständen wahrgenommen hat. Als die rohen Barytsalze mit Weingeist ausgekocht wurden, nahm dieser eine saure Reaction an; beim Erkälten krystallisirte ein neutrales Barytsalz, an welchem die saure Mutterlauge stark haftete. Diese musste von den Krystallen durch Waschen mit Alkohol entfernt werden.

Als Görgey versuchte, von den noch in der Mutterlauge gelösten Salzen den Weingeist abzudestilliren, sonderten sich gegen das Ende der Operation auf der Oberfläche des Retorteninhaltes einige wenige Tropfen einer Flüssigkeit wie ein Oel ab, das schnell in Masse zunahm bis die Oberfläche ganz davon bedeckt war.

Diess war die noch unbekannte von Görgey angeführte Säure.

Fassen wir im Kurzen zusammen, was oben ausführlicher auseinander gesetzt ist, so ist nach Bromeis in der Cocosbutter eine Säure $C_{27}H_{27}O_4$, nach Saint-Evre eine Säure $C_{22}H_{22}O_4$ enthalten, während Görgey das Dasein dieser beiden Verbindungen läugnet, und Alles zu Gemengen von Säuren, deren Formel durch 4 theilbar ist, zurückführt.

Indessen ist schon seit langer Zeit, vermuthlich auf Veranlassung der von Bromeis erhaltenen Resultate, für die Cocinsäure eine dritte Formel als wahrscheinlicher angenommen, nämlich die Formel $C_{26}H_{26}O_4$, welche auch in vielen Lehrbüchern ohne Bedenken aufgenommen ist.

Vor einigen Jahren schien das Dasein dieser Säure eine Bestätigung zu finden, als Heintz bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wallraths auf eine Verbindung stiess, die durch die Formel $C_{26}H_{26}O_4$ vorgestellt werden konnte. Da jedoch derselbe Chemiker, späteren Versuchen zufolge, die von ihm für $C_{26}H_{26}O_4$ gehaltene Säure für ein Gemenge von Myristinsäure und Laurinsäure erkannte, da blieb es noch immer die Frage, ob die Cocinsäure in der That bestehe und ob nicht vielleicht die Säuren aus der Cocosbutter eine durch 4 theilbare Formel haben.

Ich glaube, durch meine Untersuchung wirklich zu letzterem Resultate gelangt zu sein und behaupten zu können, nicht nur, dass keine Säure von der Zusammensetzung $C_{26}H_{26}O_4$ in der Cocosbutter vorkomme, sondern auch, dass niemals zureichende Gründe da waren, um einen dergleichen Körper in die Reihe der fetten Säuren aufzunehmen, da die von den Chemikern erhaltenen Resultate eben so gut mit anderen schon bekannten Säuren in Einklang gebracht werden können.

Die Cocosbuttter, die ich bei meiner Untersuchung benutzte, wurde mir gütigst von meinem Freunde Herrn Hoedt, Major der Artillerie in der ostindischen Armee, der einige Zeit im hiesigen Laboratorium arbeitete, besorgt. Er hatte die Cocosbutter in ganz frischem Zustande kurz zuvor empfangen, und konnte ihrer Aechtheit und Reinheit ganz sicher sein. Ihr Geruch war nicht unangenehm und einigermaassen aromatisch.

Eine Quantität von 400 Grm. Butter wurde mit Kali verseift, durch Kochsalz eine Natronverbindung abgeschieden und diese nach wiederholtem Aussüssen mit einer Salzlösung unter Zufügung von Ammon mit Chlorcalcium präcipitirt. Die Kalkseife wurde getrocknet und mit Aether ausgezogen. Als die ätherische Lösung verdampft war, blieben, gegen meine Vermuthung, keine weissen Krystalle von ölsaurem Kalk zurück, sondern nur eine dickflüssige Masse, welche ungefähr 20 Grm. betrug und bei einer näheren Prüfung, wenigstens zum grössten Theil, aus unverseiftem Fett zu bestehen schien. Ich verseifte dieses Re-

uum von Neuem, führte die gebildete Seife wieder in lksalze um, und zog sie wieder mit Aether aus. Was :h der Verdampfung zurückblieb, bestand nur aus eini- ı wenigen Tropfen Fett, ohne einige Spur von einer stallinischen oder pulverigen Substanz zu zeigen. Die ıfung auf Oelsäure gab mir aber ein negatives und den gaben Saint-Evre's widersprechendes Resultat, und bin nicht im Stande, diesen Wiederspruch auf irgend e Weise zu lösen.

Das Kalksalz, welches nach der Behandlung mit Aer zurückgeblieben war, wurde nun mit Salzsäure zertt und die erhaltene Säure in Alkohol gelöst und einer :tionirten Präcipitation unterworfen. Ich benutzte dazu selbe Lösung von essigsaurem Baryt, welche ich früher meiner Untersuchung des aus Dika-Brot erhaltenen :tes bereitet hatte.

Ich erhielt neun verschiedene Barytsalze, wor- ı ich die Säuren durch Salzsäure abschied. Die Säure aus dem siebenten Salze war bei 18° C. butterartig, hrend die Säuren H und I aus dem achten und neun- Salze ganz flüssig waren.

In der Voraussetzung, dass Myristinsäure, Palmitin- ıre und Stearinsäure, wenn sie zugegen sein möchten ersten Niederschlage aufzufinden wären, begnügte ich :h zuerst damit, die aus dem ersten Barytsalze abge- .iedene Säure A zu untersuchen. Diese Säure, welche /a 80 Grm. betrug, wurde in Weingeist gelöst und in :tionen mit essigsaurem Baryt niedergeschlagen; die altenen Niederschläge mit Salzsäure gekocht, gaben Säureportionen, deren Schmelzpunkte im Folgenden angeben sind:

Nr. 1	44° C.
„ 2	39 „
„ 3	37 „
„ 4	31 „
„ 5	29 „
„ 6	32 „
„ 7	31 „
„ 8	33 „
„ 9	32 „
„ 10	33 „

Es kam nun darauf an, die Säuren von einem hohen Aequivalentgewichte zu finden. Dazu glaubte ich nicht besser thun zu können, als die Theile A. 1, A. 2, und A. 3 jeden für sich einer nochmaligen Präcipitation zu unterwerfen. Das Resultat kann aus der folgenden Tabelle ersehen werden:

A. 1	a	Schmelzpunkt	50°
	b	"	50
	c	"	46
	d	"	39

A. 2	a	Schmelzpunkt	49°
	b	"	46
	c	"	33,5

A. 3	a	Schmelzpunkt	49°
	b	"	44
	c	"	39
	d	"	33

Die elf angeführten Säuren wurden in Weingeist gelöst und es wurde untersucht, ob sie bei der Zimmertemperatur (18° C.) der Krystallisation aus Alkohol fähig waren. Das Resultat war günstig für die Säuren A.1.a; A.1.b; A.1.c; A.2.b; A.3.a; A.3.b. Die anderen Theile lösten sich in wenig Alkohol bei 18° C. und gaben nur unter 0° Krystalle.

Ich überzeugte mich nun weiter, dass auch die Säure A.4 in wenig kaltem Weingeist aufgelöst wurde und nur unter 0° C. Krystalle gab und entschloss mich, sodann mit der fractionirten Präcipitation nicht weiter fortzuschreiten, sondern erst die bei 18° C. krystallisirte Säure zu untersuchen.

Die krystallinischen Producte aus den sämmtlichen Säureportionen A.1.a; A.1.b; A.1.c; A.2.b; A.3.a; A.3.b wurden also zusammen in Weingeist gelöst und in kleinen Mengen mit essigsaurer Magnesia präcipitirt. Nach viel Mühe gelang es mir, auf diese Weise aus einer Menge von 2½ Grm. einer festen Säure, welche, wie die von Görgey bereitete, bei 56° schmolz, eine Säure von 62° C. und eine andere von 53,8° C. zu bereiten, die nicht weiter in heterogene Theile getrennt werden konnten. Die Quantität der letzteren Verbindung war so gering, dass eine Elementaranalyse unterlassen werden musste. Die erstere wurde in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge erhalten; sie gab folgende Resultate:

0,1939 der Substanz gaben **0,5321** CO_2 und **0,2200** Grm. **HO**, übereinstimmend mit:

C	74,84
H	12,61

Diese Kohlen- und Wasserstoffprocente der Palmitinsäure stimmen mit diesen Zahlen gut überein (75 p.C. C und 12,5 p.C. H).

Ich hatte also zum Theil Görgey's Angaben bestätigt gefunden und die Palmitinsäure mit Gewissheit, die Myristinsäure mit Wahrscheinlichkeit unter den Bestandtheilen der Cocosbutter gefunden.

Ich ging nun zur Prüfung der mit A.**1**.d; A.**2**.c; A.**3**.c und A.**3**.d bezeichneten Portionen über, welche bei 18° C. nicht aus Alkohol krystallisirten. Diese Untersuchung schien mir von der grössten Wichtigkeit zu sein; denn enthielt die Cocosbutter eine Säure der Formel $C_{26}H_{26}O_4$, so musste diese wahrscheinlich gerade in den genannten Theilen A.**1**.d etc. aufzufinden sein.

Aus meinen Versuchen erhellte bald, dass diese ganz homogen waren und nach sorgfältigem Reinigen und Trocknen einen Schmelzpunkt von ungefähr 43° C. hatten.

Die Ergebnisse, welche bei der Analyse von zwei dieser Säuren erhalten wurden, waren folgende:

0,3124 Grm. der Säure A.**1**.d gaben **0,3424** Grm. HO und **0,0235** Grm. CO_2.

Eine Analyse der Säure A.**2**.c von Hrn. Vreede und Hrn. Bisdom ausgeführt, gab für **0,2773** Grm. der Substanz **0,7270** Grm. CO_2 und **0,3059** Grm. HO.

Die hieraus für die Kohlen- und Wasserstoffprocente berechneten Zahlen sind:

	A.1.d.	A.2.c.
C	71,89	71,83
H	12,18	12,26

welche nur wenig von denen der Laurinsäure (C = 72 — und H = 12 —) abweichen.

Es erhellt also zur Genüge, dass in der von mir untersuchten Cocosbutter *keine* Säure von der Formel $C_{26}H_{26}O_4$ aufzufinden war, aber dass wirklich neben kleinen Quanti-

täten Palmitinsäure und Myristinsäure, vorzüglich die Laurinsäure als Bestandtheil desselben auftrat. Es blieb nur noch die Frage zu beantworten übrig, welche die Zusammensetzung war der Seite 373 erwähnten Säuren A.4; A.5; A.6 etc. Der Umstand, dass diese Substanzen alle in wenig kaltem Alkohol löslich waren, brachte mich auf die Vermuthung, dass auch sie aus Laurinsäure bestehen mussten. Diess wurde vollständig durch eine Analyse der Säure A.9 bestätigt, welche ebenfalls einen Schmelzpunkt von 43° C. hatte.

0,2354 Grm. der Substanz gaben 0,6237 Grm. CO_2 und 0,2556 Grm. HO. Aus diesen Zahlen berechnet man die Procente C = 72,26 und H = 12,06.

Hiermit ist die Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, erledigt. Ich will nur noch erwähnen, dass die früher mit B, C, D, E und F bezeichneten Säuren hauptsächlich aus Laurinsäure bestanden und dass nur B ein wenig Myristinsäure und Palmitinsäure enthielt. Die Cocosbutter ist also eine reiche Quelle für die Laurinsäure, und Diejenigen, welche sich diese Säure bereiten wollen, können gewiss nicht besser thun, als sie durch fractionirte Präcipitation aus der Cocosbutter abzusondern, was leicht geschieht, da einige wenige Präcipitationen zur vollkommenen Entfernung der Palmitinsäure und der Myristinsäure ausreichen, und die übrig bleibende Flüssigkeit nun entweder durch Krystallisation in der Kälte, oder durch fortgesetzte fractionirte Präcipitation auf Laurinsäure verarbeitet werden kann.

Die Säuren G, H, I habe ich einer oberflächlichen Prüfung unterworfen. Es gelang mir, nach der von Lerch und Fehling angegebenen Methode, zwei Salze daraus zu bereiten, die in verschiedenem Maasse in Wasser löslich waren und alle Eigenschaften des capronsauren und caprylsauren Baryts hatten. Der Anwesenheit der Caprinsäure bin ich weniger sicher. Ich behalte mir vor, später hierauf zurück zu kommen und die flüchtigeren Säuren der Cocosbutter näher zu studiren.

Jetzt ist mir noch übrig zu untersuchen, die Resultate r im Anfange meiner Abhandlung citirten Chemiker mit nen von Görgey und mir in Einklang zu bringen. der, der ohne Vorurtheil die von Bromeis und Saint-rre angestellten Versuche einer Kritik unterwirft, wird stehen müssen, dass keiner von Beiden genügende Be-ge für die Reinheit und Selbständigkeit der von ihnen ıfgefundenen Säuren geliefert hat. Schon darum ist es laubt, mit Berücksichtigung unserer heutigen Kenntnisse r Fettsäuren und ihrer Eigenschaften, die Unwahrschein-hkeit des Daseins der Verbindungen $C_{26}H_{26}O_4$ und $_2H_{22}O_4$ zu behaupten.

Die von Bromeis erhaltenen Resultate können jedoch s den oben angeführten Versuchen erklärt werden. ırch Krystallisation der festen fetten Säure aus Cocos-tter müssen die Laurinsäure und die Säuren mit niedri-rem Aequivalent gelöst bleiben, während die Palmitin-ure und Myristinsäure mit einiger Laurinsäure gemengt s der sehr concentrirten Lösung krystallisiren und eine ure geben können, welche dem von Bromeis erhalte-n Resultate sehr gut entspricht. Wie aber erklärt man n niedrigen Schmelzpunkt (35° C.) dieser Säure, da der r Palmitinsäure auf 62°, der Myristinsäure auf 53,8° d der Laurinsäure noch über 43° liegt? Zur Beantwor-ng dieser Frage bringen wir die Versuche in Erinne-ng, welche Heintz über den Einfluss, welchen die Ver-ischung von fetten Säuren auf deren Schmelzpunkt aus-t, angestellt hat. Aus diesen Versuchen erhellt, dass i Vermischung von Laurinsäure und Myristinsäure in wissem Verhältniss der Schmelzpunkt auf 35° hinabsinken nn, während er für jeden der Bestandtheile viel höher gt, und dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes, in ziehung auf die Schmelzpunkte der Bestandtheile, noch össer wird, wenn man einem Gemenge von zwei Säuren ch eine dritte zufügt.

Die von Bromeis erhaltenen Resultate sind also de-n von Görgey und mir nicht widersprechend, sondern stätigen sie vielmehr. Was nun die von Saint-Evre tgetheilten Angaben betrifft, ich muss gestehen, dass

sie mir räthselhaft sind. Es ist aus den Untersuchungen von Heintz und Anderen bekannt (und ich habe mich davon zu überzeugen Gelegenheit gehabt) dass schon die Laurinsäure nicht bei mittlerer Lufttemperatur aus Alkohol krystallisiren kann. Wer, sogar mit Beihülfe einer Kältemischung, Laurinsäure aus Alkohol zu krystallisiren versucht hat, wird bei der Krystallisation einer von der Cocosbutter herrührenden Säure kaum eine Verbindung mit 72 p.C. C. erwarten.

Und was bekommt nun Saint-Evre? Eine Säure von ungefähr 71 p.C. C.; welche sich also für die Krystallisation noch ungünstiger verhält, als die Laurinsäure. Görgey erklärt zwar die von Saint-Evre gefundene Verbindung für ein Gemenge von Laurinsäure und Caprinsäure, ich glaube, dass diess unmöglich ist und es bleibt nur eine Hypothese übrig, um den niedrigen von Saint-Evre für die Cocinsäure gefundenen Kohlenstoffgehalt zu erklären.

Es ist nur einmal beim Krystallisiren der rohen fetten Säuren aus Cocosbutter vorgekommen, dass ich eine körnige wenig krystallinische Masse sich abscheiden sah. Diese Substanz krystallisirte leicht aus Alkohol und ergab sich als ein saures kalkhaltiges Natronsalz eines Gemenges von fetten Säuren, daher rührend, dass die Natronseife nicht lange genug mit Salzsäure gekocht worden war. Sollte vielleicht Saint-Evre ein ähnliches Natronsalz behandelt haben?

Schliesslich noch ein Wort über die von Görgey für eine noch unbekannte Säure gehaltene Verbindung.

Bei meinen Versuchen habe ich den von ihm beschriebenen Körper erhalten, jedoch denselben aus einem Gemenge von flüchtigen Säuren bestehend gefunden; ich glaube sein Auftreten auf folgende Weise erklären zu können.

Görgey hat das Gemenge von fetten Säuren mit Ammon und Chlorbaryum niedergeschlagen. Dabei werden zwar die Laurinsäure und die höheren fetten Säuren gänzlich neutralisirt, aber die Capron- und Caprylsäure scheinen unter diesen Umständen keine neutralen, sondern saure Salze zu geben. Löst man nun die gemengten Barytsalze

in Alhohol, so werden die sauren Salze in neutrale Salze und freie Säure geschieden, welche letztere dem Alkohol eine saure Reaction verleiht.

Dampft man ab, so wird zuletzt der Alkohol so verdünnt, dass ein Theil der fetten Säuren (Caprin-, Capryl- und Capronsäure) nicht gelöst bleiben kann. Daher die öligen Tropfen.

Sättigt man die Säuren mit Baryt, so ist mir klar, dass doch ein wenig Säure der Saturation entgeht. Mir wenigstens war es schwer, ein Gemenge von Capron- und Caprylsäure mit Baryt zu sättigen, wenn sie nicht in Wasser gelöst sind. Nimmt man nämlich die ölige Säure mit wenig Wasser, und fügt man Baryt in Ueberschuss zu, so umkleidet sie sich mit einer Hülle von zähen Barytsalzen, welche das Eindringen in das Innere der Masse hindert.

XLVII.
Ueber einige Salze der Oxaminsäure.

Von

E. Bacaloglo.

Mehrere dieser Salze, namentlich die der Alkalien und Erden, so wie auch das Silbersalz, sind früher schon von Balard und Engström (s. dies. Journ. XXV, 84 und LXVIII, 433) dargestellt und untersucht worden. Im Folgenden sollen noch einige Salze der schweren Metalle besprochen werden. Zur Darstellung derselben diente das Barytsalz, oder das durch Zersetzung von diesem mittelst kohlensauren Ammoniaks erhaltene oxaminsaure Ammoniak.

Bei der Zersetzung des zweifach oxalsauren Ammoniaks, zur Gewinnung der Oxaminsäure, kann man sich entweder, nach Balard's Vorschrift, einer Retorte und des

Thermometers, oder auch, was bequemer ist, eines offenen, inwendig glasirten Tiegels aus Eisen bedienen; in diesem letztern Falle geschieht das Umrühren mittelst eines Porcellanspatels viel leichter und auch die Anwendung des Thermometers kann umgangen werden, da die Temperatur, wegen der guten Leitung des Gefässes, gleichmässig und ziemlich constant bleibt, wenn die Substanz in Fluss gerathen ist. Die durch Ausziehen der Masse mit kaltem Wasser erhaltene, mit kohlensaurem Baryt versetzte und abfiltrirte Flüssigkeit enthält grösstentheils von der nicht vollständigen Zersetzung des sauren Salzes herrührendes, einfach oxalsaures Ammoniak, welches leicht in das zweifache Salz übergeführt und zur Gewinnung von neuen Portionen Oxaminsäure angewendet werden kann.

Neutrales oxaminsaures Bleioxyd: $PbO + C_4H_2NO_5 + HO$; erhalten durch Zersetzen des Ammoniaksalzes in der Kälte mit neutralem essigsauren Bleioxyd; weiss, krystallinisch, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die wässrige Lösung dieses Salzes reagirt sauer; bei 100° verliert es sein Aequivalent Wasser, ohne scheinbare Veränderung und kann bis 175° erhitzt werden, ohne weitere Zersetzung zu erleiden.

Analyse des Salzes:

	Gefunden.			
	I.	II.	Mittel.	Berechn.
PbO	56,09	54,37	55,23	55,63
$C_4H_2NO_5$	39,13	40,85	39,99	39,88
HO	4,78	4,78	4,78	4,49
$PbO + C_4H_2NO_5 + HO$	100,00	100,00	100,00	100,00

oder bei 100° getrocknet:

	Gefunden.			
	I.	II.	Mittel.	Berechn.
PbO	58,9	57,1	58	58,25
$C_4H_2NO_5$	41,1	42,9	42	41,75
$PbO + C_4H_2NO_5$	100,0	100,0	100	100,00

Basisch oxaminsaures Bleioxyd: $2PbO + C_4H_2NO_5$; weisses, in Wasser unlösliches Pulver, erhalten durch Fällen des oxaminsauren Ammoniaks mit basisch essigsaurem Blei-

yd. Mit kochendem Wasser behandelt, wird dieses Salz isserfrei erhalten.

Aus der Analyse ergiebt sich:

	Gefunden.	Berechnet.
Bleioxyd	74,35	73,61
Oxaminsäure	25,65	26,39
	100,00	100,00

raus die Formel: $2PbO + C_4H_2NO_5$.

Oxaminsaures Kupferoxyd: $CuO + C_4H_2NO_5 + HO$ blaues, rniges Pulver, in Salzsäure löslich, in Wasser und Saltersäure weniger löslich. Setzt man zu einer verdünnten isung von oxaminsaurem Ammoniak eine nicht zu conntrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so ibt sich die Flüssigkeit nicht oder nur wenig; aber ırch Kochen derselben für sich, oder auch unter Zusatz ıer sehr geringen Menge Salpetersäure, scheidet sich das aminsaure Kupferoxyd grösstentheils aus. Eine salzsaure isung dieses letztern wird durch Kali blau gefärbt und st beim Erhitzen gefällt. Das Kupfersalz scheint, wie is basisch oxaminsaure Bleioxyd, durch Kochen Wasser zu rlieren.

Die Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet.
CuO	31,18	30,85
$C_4H_2NO_5$	61,66	62,16
HO	7,16	6,99
$CuO + C_4H_2NO_5 + HO$	100,00	100,00

Oxaminsaures Nickeloxydul: $NiO + C_4H_2NO_5 + HO$; am :quemsten erhalten durch Zusammenbringen sehr conntrirter, heisser Lösungen von oxaminsaurem Ammoniak ıd schwefelsaurem Nickeloxydul. Grünlich weisses, körges Pulver, in heissem Wasser schwer löslich.

Die Analyse dieses Salzes gab:

	Gefunden.			
	I.	II.	Mittel.	Berechn.
NiO	30,75	28,72	29,74	29,70
$C_4H_2NO_5$	61,04	63,90	62,47	63,19
HO	8,21	7,38	7,79	7,11
$O + C_4H_2NO_5 + HO$	100,00	100,00	100,00	100,00

Oxaminsaures Eisenoxydul: $FeO + C_4H_2NO_5 + HO$. Schön :lb gefärbtes, aus mikroskopischen Krystallen bestehen-

des Salz. Den Wassergehalt bestimmte ich durch einfach chromsaures Kali und fand denselben, wegen des, ohne Veränderung des Salzes, schwer zu entfernenden hygroskopischen Wassers, zu gross; in Folge dessen ergab sich für die aus der Differenz bestimmte Oxaminsäure eine zu geringe Zahl.

Die procentische Zusammensetzung ist:

	Gefunden.	Berechnet.
FeO	28,05	28,8
$C_4H_2NO_5$	60,04	64,4
HO	11,91	7,2
$FeO + C_4H_2NO_5 + HO$	100,00	100,0

Wird frisch gefälltes Eisenoxyd in einer Oxaminsäurelösung gekocht, so löst es sich unter Bildung von oxaminsaurem Eisenoxyd auf; dieses, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, zersetzt sich, wie das oxalsaure Eisenoxyd, jedoch langsamer, unter Gasentwickiung und Bildung eines gelben Niederschlages, welcher wahrscheinlich das Oxydulsalz enthält.

Wird einer Lösung von oxaminsaurem Kali so viel Oxaminsäure zugesetzt, als zur Bildung eines zweifach sauren Salzes nöthig ist und die so erhaltene Flüssigkeit mit frisch gefälltem Eisenoxyd gekocht, so scheiden sich nach dem Erkalten schön grün gefärbte Krystalle aus. Mangel an Material verhinderten mich mit Sicherheit zu entscheiden, ob dieselben ein dem grünen Doppelsalze der Kleesäure entsprechendes oxaminsaures Salz waren, oder nur kleesaures Salz.

Die Behandlung des neutralen oxaminsauren Bleioxydes mit Salpetersäure in der Siedehitze gab nach dem Erkalten weisse Krystalle eines Doppelsalzes, welches aber keine Oxaminsäure enthielt, sondern das bekannte Doppelsalz aus gleichen Aequivalenten oxalsaurem und salpetersaurem Bleioxyd bestehend war.

Durch Zersetzung des oxaminsauren Amoniaks mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul erhält man die entsprechenden Quecksilbersalze, als weisse, unlösliche Pulver.

Diese Versuche sind im Laboratorium des Hrn. Prof. Erdmann gemacht worden.

XLVIII.
Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde.

Von

G. Rose.

(Im Auszuge aus d. Berichten d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1860.)

Versuche über das Verhalten des kohlensauren Kalks bei hoher Temperatur mit Flussmitteln und für sich.

Wenn man ein Gemenge *von gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali* im Platintiegel über der Gaslampe erhitzt und in die Masse, nachdem sie vollkommen in Fluss gerathen ist, einige kleine Messerspitzen von geglühtem *Chlorcalcium* hineinschüttet, so lösen sich dieselben darin ohne Aufbrausen vollständig auf. Wenn man die geschmolzene Masse erkalten lässt, und ein Stück davon in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur bringt, so löst es sich darin nach und nach bis auf einen pulverförmigen Rückstand von kohlensaurem Kalk auf. Untersucht man denselben unter dem Mikroskop bald nach der theilweisen Auflösung der geschmolzenen Masse, so sieht man, dass derselbe aus lauter ganz kleinen Kügelchen besteht; nach einiger Zeit sind dieselben grösser geworden und in 24 Stunden, und in anderen Fällen in noch viel kürzerer Zeit in lauter schön krystallisirte einzelne oder zu mehreren zusammengehäufte Rhomboëder umgewandelt; sie sind also nun Kalkspath geworden.

Wenn man ein anderes Stück der geschmolzenen Masse in kochendes Wasser wirft, eine Zeit lang kocht, und nun den Rückstand unter dem Mikroskop untersucht, so besteht derselbe aus kleinen Prismen von Aragonit, unter welchen sich in der Regel wohl einzelne Rhomboëder von Kalkspath befinden, aber keine Kugeln. Lässt man den Rückstand unter der Lösung oder wenn man diese abgegossen hat, unter reinem Wasser stehen, so ändern

sich die Prismen nach und nach in eine reihenförmige Zusammenhäufung von kleinen Rhomboëdern um, und bilden nun ebenfalls Kalkspath. Diese Erscheinungen sind also in Uebereinstimmung mit denen, welche man erhält, wenn man die Auflösungen von kohlensaurem Natron und Chlorcalcium mit einander mischt, und wie sie von dem Verf. in seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand in Poggendorff's Annalen*) beschrieben sind.

Wenn man in das geschmolzene kohlensaure Kali-Natron etwas *zerriebenen Kalkspath* oder auch kleine *rhomboëdrische Bruchstücke von Kalkspath* thut, so löst sich derselbe darin vollständig und ohne Brausen auf, und giebt nun bei der Auflösung in kaltem und heissem Wasser vollkommen dieselben Erscheinungen, als hätte man Chlorcalcium hinzugesetzt, und wie sie soeben beschrieben sind. Da sich der hinzugesetzte Kalkspath in dem geschmolzenen kohlensauren Kali-Natron ganz auflöst, so ändert es in den Resultaten auch nichts, ob man statt des Kalkspaths Aragonit oder Kreide hinzusetzt.

Wenn man *oxalsauren Kalk* bei schwacher Rothgluth erhitzt, so ändert sich derselbe, nachdem das Wasser, welches er enthält, entwichen ist, unter Erscheinung einer kleinen blauen schnell verlöschenden Flamme von Kohlenoxydgas in kohlensauren Kalk um. Unter dem Mikroskop untersucht besteht derselbe aus eben solchen kleinen Kügelchen, wie bei den vorigen Versuchen**), und er behält in diesem Fall auch dieses Ansehen, wenn man ihn in Wasser schüttet und damit stehen lässt, und selbst damit kocht. Er verändert sich nicht in Kalkspath.

Die beschriebenen Versuche hatten also nie rhomboëdrischen Kalk unmittelbar geliefert; da derselbe aber nach den bekannten schon im Jahre 1804 angestellten Versuchen von James Hall gebildet wird, wenn man

---

*) Von 1837. Bd. XLII. p. 354.

**) Und wie der oxalsaure Kalk selbst, da derselbe ebenfalls amorph ist, und aus kleinen Kügelchen besteht. Der oxalsaure Kalk verändert, wenn er in kohlensauren umgewandelt wird, unter dem Mikroskop sein Ansehen gar nicht.

Kreide oder dichten Kalkstein einer hohen Hitze bei hohem Drucke aussetzt, so beschloss der Verf. diese zu wiederholen, wozu Herr Werner Siemens ihm mit grosser Bereitwilligkeit die Hand bot. Herr Siemens stampfte trockne Schlämmkreide in ein Stück eines Flintenlaufes ein, verschloss dasselbe an beiden Enden hermetisch, setzte es dem Feuer eines von ihm neu construirten Gasofens aus, in dem man grössere Massen Platins mit Leichtigkeit schmelzen kann. Während des Versuches platzte der Lauf, an der Spalte erschien eine kleine blaue Flamme, offenbar von gebildetem Kohlenoxydgas, worauf der Lauf aus dem Ofen genommen wurde. Die angewandte Kreide wurde bei Oeffnung des Laufes zu einer dichten, lichte blaulichweissen, im Bruch schwach glänzenden mit Sprüngen durchsetzten Masse zusammengebacken gefunden, die auf der Oberfläche mit einer dünnen schneeweissen, erdigen, an der dichten Masse scharf abschneidenden Rinde, und auch auf den Sprüngen mit kleinen weissen erdigen Partien bedeckt war. Diese wie auch die Rinde bestanden aus kaustischem Kalk; die dichte Masse war aber, wie die genaue Untersuchung erwies, in chemischer Hinsicht nicht verändert, und auch ihrem äusseren Ansehen nach nur scheinbar verschieden, denn unter dem Mikroskop zeigte sie dieselben kleinen Kügelchen, und durchaus dieselbe Beschaffenheit wie die ungeglühte Kreide. Die angewandte Kreide war also durch das Glühen in dem verschlossenen Flintenlauf wohl etwas zusammengebacken, sonst aber wesentlich nicht verändert, und keineswegs Kalkspath geworden.

Als der Versuch mit kleinen rhomboëdrischen Stückchen Kalkspaths wiederholt wurde, musste er wieder unterbrochen werden, da auch diessmal der Flintenlauf platzte. Herausgenommen, waren die kleineren Stücke mit Beibehaltung ihrer Form ganz in kaustischen Kalk umgeändert, die grösseren nur auf der Oberfläche, das Innere war, ungeachtet es doch einer grossen Hitze eine beträchtliche Zeit ausgesetzt gewesen, unverändert geblieben, und schnitt wieder an der weissen erdigen Masse der Oberfläche scharf ab.

Dasselbe beobachtete der Verf. auch unter anderen Verhältnissen. Herr Mitscherlich hatte ihm Kalksteinstücke von Rüdersdorf mitgetheilt, die durch den Kalkofen gegangen, ohne, weil sie zu gross waren, völlig durchgebrannt worden zu sein. Sie hatten einen Kern von ungebranntem Kalk behalten, der aber, wie die Untersuchung ergab, völlig unveränderter dichter Kalkstein war, wie der nicht im Ofen gewesene Kalkstein.

Es scheint daher aus diesen Versuchen wohl hervorzugehen, dass *Kreide und dichter Kalkstein durch hohe Temperatur in verschlossenen Räumen sich in deutlich krystallinischen Kalkspath nicht umändern lassen, und überhaupt der rhomboëdrische kohlensaure Kalk auf sogenanntem trocknen Wege sich nicht bildet.* Vergleicht man genau die Beschreibung der Versuche Hall's*) sowie auch die, welche Buchholz**) später über diesen Gegenstand anstellte, so wird es sehr wahrscheinlich, dass auch sie nichts anderes als der Verf. erhalten, und die zusammengebackene sonst aber unveränderte Kreide für krystallinischen Marmor gehalten haben. So häufig man diese Versuche von Hall auch angeführt, und zur Erklärung geologischer Erscheinungen so wie zur Aufstellung ganzer Theorien benutzt hat, so waren sie doch eigentlich nie wiederholt und bestätigt***), und die von dem Verf. angestellten Versuche zeigen, wie voreilig jenes Verfahren gewesen ist. Allerdings ist nicht zu leugnen, dass an der Grenze mit dem Granit und Basalt der dichte Kalkstein und die Kreide öfter verändert und in Marmor umgeändert sind, wie am Paradiesbacken bei Drammen in Norwegen und bei Belfast in Irland, aber man kann diese Umänderungen nicht der blossen Hitze zuschreiben, und es müssen offenbar noch andere Agentien mitgewirkt haben; Folgerungen, zu denen Bischof, wenn auch auf anderem Wege, ebenfalls gekommen ist†).

---

*) Gehlen: Neues allgem. Journ. d. Chem. V, 287.

**) Gehlen: Journ. f. Chem. u. Phys. I, 271.

***) Buchholz machte seine Beobachtung nur zufällig bei der Bereitung von kaustischem Kalk aus Kreide, die bei dem Versuche nicht durchgebrannt worden war.

†) Lehrbuch der chem. u. physik. Geologie. II, 1019.

Versuche mit einer Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser.

Der Verf. bediente sich zu diesen Versuchen einer Auflösung, die von Herrn Soltmann in seiner Anstalt künstlicher Mineralwässer dargestellt und ihm bereitwilligst zur Verfügung gestellt war.

Wenn man eine solche Auflösung in ein grosses Becherglas giesst und in dem Zimmer bei der gewöhnlichen Temperatur ruhig stehen lässt, so bildet sich bei der nur allmählich und langsam stattfindenden Gasentwickelung, die 6—8 Tage anhält, auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne Decke und am Boden ein schwacher Bodensatz von neutralem kohlensauren Kalk.

Betrachtet man die Decke unter dem Mikroskop, so sieht man, dass sie entweder nur aus sehr vollkommen ausgebildeten und verhältnissmässig grossen Hauptrhomboëdern von *Kalkspath* besteht oder mit grösseren und kleineren Scheiben gemengt ist, die eine runde oder mehr noch einen welligen Rand und in dem Mittelpunkt eine kleine Kugel oder ein kleines Rhomboëder, was oft schwer zu entscheiden ist, enthalten*).

Der Bodensatz besteht nur aus ganz kleinen Kugeln, die sich in diesem Fall, ohne sich zu verändern, durch ein Filtrum von der Flüssigkeit trennen, und darauf trocknen lassen, so dass sie aufbewahrt werden können; er ist also *Kreide*.

Giesst man die Auflösung des kohlensauren Kalks in ein Becherglas und stellt dasselbe in den geheizten Stubenofen, so findet gleich eine starke Gasentwickelung statt, die 6—8 Stunden dauert, und nun ebenfalls die Bildung einer Decke auf der Flüssigkeit und eines Bodensatzes zur Folge hat. Die Decke besteht aber nun vor-

*) Die blossen Rhomboëder bilden sich vorzugsweise aus concentrirten, die Gemenge mit den Scheiben in weniger concentrirten Flüssigkeiten; daher letztere stets neben den Rhomboëdern bei der sich bildenden zweiten Decke entstehen, wenn man die erste abgehoben hat.

zugsweise aus spiessigen Krystallen von *Aragonit*, die oft stern- und büschelförmig zusammengruppirt sind, und neben diesen aus sechsseitigen Tafeln, die mehr oder weniger regelmässig ausgebildet, nicht selten aber sehr nett sind. In einigen Fällen sind auch einige Kalkspathrhomboëder darunter, doch ist diess in der Regel nicht der Fall.

Der Bodensatz besteht aus nichts anderem als aus den Hauptrhomboëdern des *Kalkspaths*, die nicht so gross sind wie die, welche sich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Decke bilden, aber auch sehr gut ausgebildet sind. Aragonitprismen oder Kreidekugeln befinden sich darunter nicht. *Kalkspath bildet sich also hier auch bei höherer Temperatur*, aber er bildet sich nicht bloss an dem Boden des Becherglases, denn auch die an der Decke sich bildenden sechsseitigen Tafeln sind für nichts anderes als Kalkspath und nicht etwa für wasserhaltigen kohlensauren Kalk zu halten, da sie über der Spirituslampe so stark erhitzt, dass das Wasser entweichen müsste, sich nicht verändern. Auf eine gleiche Weise verhalten sich auch die Scheiben an der Decke der kalten Auflösung, daher auch sie für Kalkspath zu halten sind. Die Scheiben und Tafeln bilden sich immer nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit, was für ihre Entstehung eine Bedingung zu sein scheint.

Dampft man die frische Auflösung in einer Platinschale ab oder nur ein, so erhält man die schon in des Verf. erster Abhandlung in Poggendorff's Annalen beschriebenen Erscheinungen, Aragonitprismen und Rhomboëder, Scheiben und sechsseitige Tafeln von Kalkspath*), welche beide letzteren aber hier ein oft unter einander sehr verschiedenes Ansehen haben; zuweilen haben sie ganz das Ansehen von Schneesternen, oder den regelmässig baumförmigen Gestalten Werners, bald sind sie ganz blattförmig. Bei den Sternen und Scheiben ist der Kern in der Mitte oft ganz ringförmig, und bei den blattförmigen Gestalten sitzt dieser oft ganz an der Seite, und

---

*) Vergl. auch darüber die erste Abhandlung des Verf. Taf. IV, *Fig. 10.*

die Blätter selbst haben sich oft an Aragonitnadeln, die in diesem Falle oft sehr gekrümmt sind, angelegt, was immer anzeigt, dass sie sich später als diese gebildet haben.

Durch die Verdunstung einer Auflösung des kohlensauren Kalkes bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur kann man also alle 3 Zustände erhalten, in denen sich der kohlensaure Kalk bildet; bei der Verdunstung in der gewöhnlichen Temperatur erhält man an der Oberfläche der Auflösung Rhomboëder, oder Rhomboëder und Tafeln von Kalkspath, an dem Boden Kugeln von Kreide; bei der Verdunstung in höherer Temperatur an der Oberfläche Prismen von Aragonit und Tafeln von Kalkspath, und an dem Boden nur Rhomboëder von Kalkspath.

Bildung von Kalkspath auf nassem Wege bei höherer Temperatur.

Da Kalkspath am Boden des Gefässes entsteht, wenn man die Auflösung von kohlensaurem Kalk in den geheizten Stubenofen stellt, so sieht man, dass sich derselbe unter Umständen auch bei höherer Temperatur bildet. Eine solche Bildung von Kalkspath findet aber unter ähnlichen Verhältnissen auch auf andere Weise statt. So z. B. wenn man eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt und die entstandene milchige Flüssigkeit gleich darauf kocht; man erhält auf diese Weise nur Rhomboëder von Kalkspath ohne die geringste Menge von Aragonit, dagegen wenn man die Fällung von neutralem kohlensauren Natron durch Chlorcalcium kocht, man nur Aragonit oder Aragonit mit nur geringen Mengen von Kalkspath erhält. Ferner wenn man eine heisse Auflösung von Chlorcalcium in Wasser mit reinem Ammoniak versetzt und in den geheizten Stubenofen stellt. Durch Anziehung von Kohlensäure bildet sich dann bald eine Decke von kohlensaurem Kalk auf der Oberfläche, die aber nur aus kleinen Rhomboëdern von Kalkspath besteht.

Es scheint also, dass *sich auf nassem Wege bei höherer Temperatur der kohlensaure Kalk als Kalkspath nur dann abscheidet, wenn er mit einer Atmosphäre von kohlensaurem Gase*

[illegible] *unter einer Entwickelung von kohlensaurem* [illegible]

Bestimmung der Temperatur, bei welcher der kohlensaure Kalk sich aus seinen Auflösungen als Kalkspath oder Aragonit ausscheidet.

Um einigermaassen die Temperatur zu bestimmen, bei welcher sich der kohlensaure Kalk aus seiner Auflösung in kohlensaurem Wasser als Kalkspath oder Aragonit ausscheidet, wurde Wasser in einer grossen Silberschale bei einer bestimmten Temperatur erhalten und die Auflösung des kohlensauren Kalks in so kleinen Mengen nach und nach hinzugegossen, dass durch den Zusatz die Temperatur des Wassers sich nicht merklich veränderte oder sehr bald wieder auf den alten Punkt kam. Es wurde zu jedem Versuche stets eine besondere mit der Auflösung gefüllte Flasche genommen. Nach dem letzten Zusatze wurde das Wasser noch eine Zeit lang auf der bestimmten Temperatur erhalten und der Niederschlag sodann abfiltrirt und getrocknet.

1) In kochendem Wasser bildeten sich auf diese Weise fast nur kleine Prismen von Aragonit mit nur sehr wenigen Kalkspathrhomboëdern.

2) In Wasser von 90° C. waren die Aragonitprismen etwas grösser, die Kalkspathrhomboëder aber noch seltener als bei 1.

3) In Wasser von 70° C. erschienen die Rhomboëder schon vorherrschend, die Prismen waren offenbar in geringerer Menge enthalten, sie waren ferner gerade, aber kleiner als in 2, auch fanden sich schon einzelne Sterne mit einer kleinen Kugel in der Mitte, oder Blätter, die sich an Aragonitprismen angelegt hatten.

4) In Wasser von 50° waren die Rhomboëder in noch grösserer Menge vorhanden, die Aragonitprismen zwar in geringerer Menge aber dicker und häufig gekrümmt, Sterne und Blätter von Kalkspath schon ziemlich häufig.

5) In Wasser von 30° bildete sich gar kein Aragonit, es bildeten sich grösstentheils Rhomboëder von bedeuten-

derer Grösse als bei den früheren Versuchen und ausserdem Blätter und Scheiben, die öfter zusammengerollt waren.

Hiernach bildet sich also bei Kochhitze und bei 90° vorzugsweise Aragonit; bei niederer Temperatur nimmt die Bildung des Aragonits ab und die des Kalkspaths zu; es bilden sich zuerst neben den Prismen des Aragonits nur Rhomboëder von Kalkspath, bei 70° fängt schon neben den Rhomboëdern die Bildung von Sternen und Blättchen an; diese nimmt von nun an zu und ist am stärksten bei 30°, wo die Aragonitbildung ganz aufgehört hat. Kugeln ohne Sterne und Scheiben bilden sich auf diese Weise gar nicht. *Hiernach liegt also die Grenze der Aragonitbildung* zwischen 50 und 30° C.

Hiermit sind noch bei weitem nicht die Versuche erschöpft, die der Verf. zur Ermittellung der Umstände, unter denen die verschiedenen heteromorphen Zustände des kohlensauren Kalks sich bilden, angestellt hat und noch fortsetzt; er enthält sich daher für jetzt noch weitere Resultate als die schon angeführten aus den angegebenen Versuchen zu ziehen, da diess zweckmässiger bei der bald erfolgenden Beendigung dieser Untersuchung geschehen wird.

XLIX.

Ueber die Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf metallisches Eisen.

Von

Carl Ritter v. Hauer.

Die Veranlassung zu den Versuchen, welche hier angeführt werden sollen, gab die bekannte Thatsache, dass

der Gehalt der stärksten natürlichen Eisensäuerlinge selten ein Gran kohlensauren Eisenoxyduls in 16 Unzen Wasser übersteigt. Ja die wenigen darüber hinausgehenden Angaben scheinen noch sehr der Controle zu bedürfen. Die Frage, ob mit diesem Quantum die Löslichkeitscapacität des Wassers erschöpft sei, veranlasste schon Bischof, einen directen Versuch in dieser Richtung anzustellen. Fein gepulverter Spatheisenstein wurde von ihm in Wasser suspendirt erhalten, während ein rascher Strom Kohlensäure durch die Flüssigkeit ging. Er erhielt so eine Lösung, welche in 10000 Theilen 6,07 oder in 16 Unzen 4,66 Gran kohlensauren Eisenoxyduls enthielt. Obwohl diese Menge jene in den natürlichen Quellen vorkommende schon bei weitem übersteigt, so ist sie, wie ich fand, doch nicht das Maximum, was ohne Anwendung eines höheren Druckes aufgenommen werden kann.

Ich bediente mich bei meinen Versuchen des metallischen Eisens, da es wie bekannt von kohlensäurehaltigem Wasser leicht oxydirt, und bei hinlänglicher Menge von Kohlensäure in das Bicarbonat verwandelt wird. Die Gegenwart dieser schwachen Säure genügt schon, prädisponirend zur Salzbildung zu wirken durch Wasserzerlegung, ganz so wie bei Anwesenheit stärkerer Säuren. Man sollte nun meinen, dass bei Anwendung von Sphärosiderit die Bildung solcher Lösungen ungemein schneller vor sich gehen müsse, da metallisches Eisen hierzu erst der vorausgehenden Oxydation bedarf. Diess ist aber keineswegs der Fall, und es zeigt sich hier recht deutlich die minder leichte Auflöslichkeit compacter krystallisirter Verbindungen. Für die Erzielung absolut reiner Eisenlösungen ist Spatheisenstein ferner nicht geeignet, weil die anderen ihm beigemengten kohlensauren Salze ebenfalls durch Vermittelung der Kohlensäure mit in die Lösung übergehen.

Um direct rasch aus metallischem Eisen Lösungen seines Bicarbonates in Wasser darzustellen, kommt eben alles auf die Form des ersteren an, in welcher es der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers dargeboten wird. Am geeignetsten dazu erscheint jener Eisenstaub. welcher durch Reduction von Eisenoxyd mit Wasserstoff-

gas erhalten wird, und zwar von Eisenoxyd das durch Glühen des oxalsauren Eisenoxyduls entsteht. Auf dieses äusserst fein vertheilte Eisen wirken kohlensäurehaltige Wässer ungemein energisch; giebt man von dem Pulver etwas in Wasser und leitet Kohlensäure durch, so erhält man binnen wenigen Stunden Lösungen, welche weit reicher daran sind als alle natürlichen Eisensäuerlinge. Das Maximum von kohlensaurem Oxydul, welches so ohne Druck aufgenommen wurde, betrug 7 Gran ($FeO.CO_2$) in 16 Unzen oder 9,1 Theil in 10000 Theilen destillirtem Wasser.

Die Löslichkeit des Wassers für das Eisensalz scheint durch die Gegenwart anderer Carbonate, namentlich von Kalk und Natron vermindert zu werden, wenigstens erhielt ich bei gleichzeitigem Vorhandensein dieser stets Lösungen von geringerem Eisengehalte, doch immer mit einem grösseren als die daran reichsten Quellen führen. Die Thatsache, dass die in der Natur vorkommenden Wässer nie eine solche Menge wie die künstlich dargestellten enthalten, steht in Einklang mit der vielfach bestätigten Beobachtung, dass keine einzige Mineralquelle irgend ein lösliches Salz in solcher Menge enthalte, um damit als gesättigt betrachtet werden zu können. Eine Ausnahme machen nur einige Salzsolen.

Das angeführte Resultat mit feinem Pulver von metallischem Eisen dürfte eine praktische Bedeutung haben. Es dürfte kaum ein einfacheres Verfahren geben, um die so sehr geschätzten Eisensäuerlinge nicht nur nachzuahmen, sondern, was den Gehalt und ihre Reinheit anbelangt, weit zu übertreffen. Bei allen natürlichen Wässern muss dem Eisen zu Liebe eine beträchtliche Menge anderer Salze mit genossen werden, was leicht mit dem beabsichtigten arzneilichen Nutzen des Eisens collidiren kann. Hier ist hingegen die Möglichkeit gegeben, obsolut reine und bloss Eisencarbonat haltige Wässer zu bieten, und zwar mit einem beliebig starken Gehalte an Kohlensäure, welch' letztere eingepumpt werden kann. Bezüglich einer Darstellung solcher Wässer in grösserem Maasstabe ergaben sich alle Bedingungen noch viel vortheilhafter.

Ich liess in einer hiesigen Fabrik, wo kohlensaure Wässer dargestellt werden, den Pumpapparat mit destillirtem Wasser füllen und warf etwas von dem Eisenpulver hinein. Als so viel Kohlensäure eingepresst war, dass ein Druck von einigen Atmosphären erzielt wurde, ergab das Wasser schon nach einer halben Stunde einen Gehalt von 4,5 Gran in einem Pfunde, und musste sonach für den Trinkgebrauch noch verdünnt werden. Eine Quantität des Wassers wurde auf Flaschen gezogen. Nach mehrmonatlichem Aufbewahren hatten sich in jeder derselben nur einige wenige Flocken von Eisenoxydhydrat am Boden abgesetzt, waren aber im Uebrigen unversehrt geblieben. Es ergiebt sich hieraus, dass eine fabrikmässige Darstellung und Versendung solcher Wässer mit grosser Leichtigkeit ausführbar wäre, und dass sie wohl auch die Befähigung hätten, alle übrigen Eisenpräparate aus den Pharmakopöen zu verdrängen. Die sehr concentrirten Lösungen, welche man auf diesem Wege darzustellen im Stande ist, wären für Einspritzungen geeignet.

Bezüglich der Darstellung des Eisens selbst bedarf es nur zweier Vorsichtsmaassregeln. Erstlich muss das durch Fällung von Eisenvitriol mit Kleesäure erhaltene oxalsaure Eisenoxydul gut ausgewaschen werden, so dass keine Spur Schwefelsäure zurückbleibt, und das erhaltene oxalsaure Salz unter Luftzutritt gut ausgeglüht werden zur vollständigen Verbrennung der Kohle der organischen Säure. Ferner ist es nöthig, die Reduction des Oxydes mit gereinigtem Wasserstoffgas vorzunehmen. Ist das angewandte Eisen nämlich nicht rein, so erhalten die Wässer leicht einen üblen Geruch, was bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Geschmackes und Geruches bei einer Substanz, die genossen werden soll, wohl zu berücksichtigen ist. Sind diese Bedingungen erfüllt und wurde reichlich Kohlensäure eingepresst, so sind auch solche Wässer mit einem Gehalt von 2 Gran per Pfund angenehm zu trinken.

L.
Notizen.

1) *Ueber die phosphorescirende Substanz des Rochen.*

Von T. L. Phipson.

(Compt. rend. t. LI, p. 541)

Die Seefische werden bekanntlich an ihrer Oberfläche leuchtend, wenn sie einige Zeit aus dem Wasser sind und es hat sich die Ansicht verbreitet, es sei der Phosphor oder irgend eine phosphorhaltige Verbindung die Ursache dieses Leuchtens der Fische.*) Der Verf. hat Versuche gemacht, ob diese Ansicht gegründet ist. Er hat desshalb aus einem Rochen die leuchtende Substanz entfernt; sie erschien in der Dunkelheit wie ein Oel, das an den Fingern klebte und sowohl unter Wasser als in der Luft leuchtete. Sie wurde mit ein wenig destillirtem Wasser in eine Flasche gebracht, worin sie nach 24 Stunden nicht mehr leuchtete und einen Geruch verbreitete, der etwas an faulen Käse erinnert, dabei änderte sich die anfänglich weissgraue Farbe der Substanz unter Wasser in eine schwarzbraune um und auch das Wasser hatte diese Farbe angenommen und war trübe geworden.

Diese Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gekocht, um die organische Substanz zu zerstören und den Phosphor in Säure umzuwandeln, wenn er diess nicht schon war. Ein Theil der filtrirten klaren Flüssigkeit wurde alsdann mit Ammoniak neutralisirt und mit Salmiak und schwefelsaurer Magnesia versetzt, ein anderer Theil des Filtrats blieb sauer und wurde mit molybdänsaurem Ammoniak erwärmt: durch beide Reagentien wurde auch keine Spur von Phosphorsäure entdeckt. Die Erscheinung der Phosphorescenz der Fische wird also nicht durch Phosphor

---

*) Es scheint nach Beobachtungen von Robert Boyle, im Jahre 1672 gemacht, dass das Fleisch der Säugethiere gleichfalls in der Dunkelheit leuchtet, wie er an Kalbfleisch beobachtet haben will.

oder diesen enthaltende Verbindungen hervorgebracht. Andererseits ist von mehreren Forschern gezeigt worden, dass auch leuchtende Thierchen keine Rolle dabei spielen und der Verf. hat sich gleichfalls davon überzeugt.

Unter dem Mikroskop erschien die leuchtende Masse ganz amorph, aber voll von kleinen runden Punkten, die genau wie die Sporen von Pilzen oder anderen Cryptogamen aussahen; der Verf. glaubte desshalb anfangs, dass die Phosphorescenz hervorgebracht werde, durch einen leuchtenden Pilz, der im Augenblick der Zersetzung des Fisches sich auf dessen Oberfläche bildet. Jetzt ist er dagegen der Ansicht, dass das Phänomen durch eine noch unbekannte organische Verbindung hervorgerufen wird, welche zum Sauerstoff eine ähnliche Verwandschaft hat wie der Phosphor. Dabei ist jedoch nicht zu vergessen, dass die phosphorescirende Substanz der Fische unter Wasser leuchtet, während beim Phosphor unter diesem Mittel diess nicht der Fall ist.

---

2) *Mineralanalysen.*

Einige früher in Schweden noch nicht gefundene Mineralien hat L. J. Igelström untersucht (*Oefvers. af Ak. Förh.* 1859. *p.* 399), nämlich *Stilpnomelan* und *Pektolith.*

Der Stilpnomelan fand sich auf der Pengrube, Kirchspiel Nordmark, in Wermland sehr reichlich in 4 Zoll mächtigen Lagern, strahlig blättrig, bisweilen in Kugeln und dann von Strahlstein oft durchzogen. Schwarzgrün, glänzend, nicht durchscheinend. Zusammensetzung in 100 Th.:

		Sauerstnff.
$\ddot{Si}$	45,61	23,69
$\dot{Fe}$	37,70	8,37
$\overline{\dddot{Al}}$	5,00	2,34
$\dot{Mg}$	3,00	1,20
$\dot{H}$	9,14	8,12

Wenn — was der Verf. nicht hervorhebt — alles Eisen als Oxydul vorhanden ist und man $\dot{F}e$ und $\dot{M}g$ zusammenfasst unter $\dot{R}$, so lässt sich allenfalls die Formel $12\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\bar{A}}l\ddot{S}i_2 + 12\dot{H}$ als annähernd aufstellen.

Der Pektolith fand sich auf Långbans Eisengrube in Wermland und zwar nur sparsam in einer Kluft, die hauptsächlich aus einem chloritähnlichen verwitterten Mineral und aus Kalkspath besteht. Das Mineral gleicht dem Asbest, aber seine Fasern sind fester zusammengewachsen. Es giebt vor dem Löthrohr Wasser und schmilzt leicht zu weissem Email. Von warmer Salzsäure wird es leicht zersetzt. Zusammensetzung in 100 Th., bei 100° getrocknet:

		Sauerstoff.
$\dddot{S}i$	52,24	27,14
$\dot{C}a$	33,83	9,665
$\dot{N}a$ u. $\dot{K}$	8,48 (aus dem Verlust.)	2,189 (bloss als $\dot{N}a$ berechnet.)
$\dot{F}e$ u. $\dot{M}n$	1,75	0,389
$\dot{H}$	3,70	3,29

Der Verf. zieht daraus die Formel $3(\dot{C}a\dot{N}a)\dddot{S}i + \dot{C}a\dot{H}$. Setzt man der Kieselsäure $= \ddot{S}i$, so würde obige Zusammensetzung die von Rammelsberg alternativ aufgestellte Formel $\dot{N}a\ddot{S}i_2 + 4\dot{C}a\ddot{S}i + \dot{H}$ am nächsten entsprechen.

---

3) *Nitrobenzol aus Terpentinöl.*

Die durch die Einwirkung starker Salpetersäure auf Terpentinöl entstehende harzige Substanz, im Gemenge mit Sand der trocknen Destillation unterworfen, giebt nach Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 201) ausser einem sauren Wasser ein braunes Oel, welches bei der Rectification zwischen 200—220° grösstentheils Nitrobenzid liefert.

Die bisher als Oxydationsproducte des Terpentinöls beobachteten Stoffe, wie Terephtalsäure, Terebinsäure u. dgl. haben eine derartige Zusammensetzung, dass sie

leicht in Benzin und Wasser oder Kohlensäure zerfallen können. Wenn daher bei der Behandlung mit Salpetersäure eine Nitrirung derartiger Stoffe eintritt, so ist nachher die Entstehung des Nitrobenzids leicht zu erklären.

---

4) *Chamäleon zu titriren.*

Man kann nach Dr. Espenschied (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 255) die Auflösung des übermangansauren Kali's eben so gut mit Jodkalium titriren, als auf andere Weise. Die Zersetzung geschieht nämlich so:

$$\dot{K}\dddot{\overline{M}}n + 5KJ + 8HCl = 2MnCl + 5J + 6KCl + 8\dot{H}.$$

Das ausgeschiedene Jod wird dann auf die bekannte Bunsen'sche Art mittelst schwefliger Säure ermittelt.

Es ist klar, dass man dann aus dem Titer des übermangansauren Kali's den des Eisens leicht berechnen kann. Directe Versuche mit Eisen und mit Jodkalium zeigten grosse Uebereinstimmung.

---

5) *Ueber die Cimicinsäure.*

Mit diesem Namen bezeichnet Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 147) eine neue organische Säure aus der Reihe $C_nH_{n-2}O_4$, welche sich in der grauen Blattwanze (*Rhaphigaster punctipennis*) findet.

Die Säure wird von den Thieren zugleich mit einem übelriechenden Saft ausgespritzt und ist der Oelsäure ähnlich. Man gewinnt sie auf folgende Art.

Die lebenden Thiere werden in einem Gefäss mit kaltem Alkohol einige Tage digerirt und mit Alkohol ausgewaschen, wodurch eine harzartige braune Substanz ausgezogen wird. Dann zerquetscht man sie mit Aether in einem Mörser und destillirt den Aether ab. Die Säure hinterbleibt als bräunliches, erstarrendes Oel, welches in das Barytsalz verwandelt wird. Dieses wäscht man mit

Wasser und verdünntem Weingeist, zersetzt es durch Salzsäure und erhält durch Waschen mit warmen Wasser, Trocknen bei 40—50° über Chlorcalcium und durch Filtriren in der Wärme die Säure rein.

Die Säure ist gelblich, riecht eigenthümlich schwach ranzig, schmilzt bei 43,8 — 44,2°, ist leichter als Wssser und unlöslich darin, schwer in absolutem Alkohol, leicht in Aether löslich; aus letzterem krystallisirt sie in sternförmig vereinten Prismen.

Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure entspricht der Formel $C_{30}H_{28}O_4$, im Mittel aus vier Analysen

C 74,91
H 11,74

womit die Analyse des Aethyloxydsalzes übereinstimmt. Indessen müssen weitere Versuche die Richtigkeit dieser Formel bestätigen.

In Alkalien löst sich die Säure leicht zu schäumenden Lösungen, die durch viel Wasser opalisiren. Die Salze mit $\dot{C}a$, $\dot{M}g$, $\dot{B}a$, $\dot{P}b$, $\dot{C}u$ und $\dot{A}g$ sind in Wasser, Alkohol und Aether fast ganz unlöslich, nur das Bleisalz scheint in Aether etwas löslich zu sein.

Das Natronsalz wird durch concentrirte Natronlauge in körnigen Massen abgeschieden, die aus heisser alkoholischer Lösung in dicken Flocken beim Erkalten niederfallen, während die Lösung dann gelatinirt. Es ist unkrystallinisch, luftbeständig und enthält 8,55 p.C. Natrium.

Das Kalisalz ist ebenfalls amorph und zieht Feuchtigkeit an.

Die schwerlöslichen Salze wurden durch doppelte Zersetzung mittelst des Natronsalzes dargestellt. Aus ihrer Analyse bestätigt sich die oben angeführte Formel der Säure.

Cimicinchlorür, mittelst Phosphorchlorid dargestellt, ist ein in Wasser untersinkendes Oel, welches bei etwa 44°

erstarrt, in Aether sich löst und in Alkohol sich zersetzt, indem der Aether der Säure $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{30}H_{28}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ entsteht.

Dieser ist hellgelb, ölig, leichter als Wasser, unlöslich darin, leicht in Alkohol löslich und durch Kali zersetzbar.

Die widerlich riechende Substanz, welche die Blattwanzen absondern, ist an der Luft leicht veränderlich und hat vom Verf. nicht näher untersucht werden können.

---

6) *Darstellung phosphoriger Säure.*

Wenn nach Wöhlers Angaben Phosphor in einer Kupfervitriollösung sich befindet, so entsteht Phosphorkupfer. Wird die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur unter erneutem Ersatz von Kupfervitriol fortgesetzt, so erhält man bei Luftabschluss eine sehr saure Flüssigkeit, die nach Schiff (Ann. d. Chem. und Pharm. CXIV, 200) Schwefelsäure und phosphorige Säure enthält.

$$6(\dot{C}u\dddot{S}) + 12\dot{H} + 4P = 2.(Cu_3P) + 2.\dot{H}_3\dddot{P} + 6.\dot{H}\dddot{S}.$$

Durch Absättigen eines Theils der Mischung mit Kalk oder Baryt und Hinzufügen des andern, soll man nach mehrtägigem Umschütteln eine von Schwefelsäure ganz freie Lösung von phosphoriger Säure erhalten. Da jedoch die beiden Säuren in dem Verhältniss von 2:3 stehen, so muss man erst vorläufig ausprobiren, welcher Antheil des Gemenges zu neutralisiren sei.

LI.

Ueber die Ueberchromsäure, Beitrag zum Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen höhere Oxydationsstufen.

Von

H. Aschoff.

Die Untersuchung der Uebermangansäure veranlasste mich zu einer Prüfung der Zusammensetzung der von Barreswil (dies. Journ. XLI, 393) für Ueberchromsäure erklärten blauen Verbindung, welche sich beim Mischen sehr verdünnter Lösungen von saurem chromsauren Kali und Säure enthaltendem Wasserstoffsuperoxyd bildet. Bei Anwendung concentrirter Lösungen findet bekanntlich eine lebhafte Entwickelung von reinem Sauerstoffgase statt, während sich die blaue Färbung fast gar nicht zeigt; bei weniger concentrirten Lösungen verschwindet sie, je nach dem Grade der Verdünnung, mehr oder weniger rasch; bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxyd bleibt nur ein Chromoxydsalz in der Lösung zurück, indem Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig ihren Sauerstoff verlieren. Es ist diess eine der sogenannten katalytischen Erscheinungen, welche auch Schönbein in seinen zahlreichen interessanten Beobachtungen über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds näher verfolgt hat; er fand (dies. Journ. LXXX. 257), dass bei Anwendung völlig säurefreien Wasserstoffsuperoxyds und einer Chromsäurelösung, welche frei von jeder anderen Säure ist, eine violette Färbung entsteht, welche durch Zusatz einer geringen Menge vieler organischen und unorganischen Säuren tief lasurblau, nach Zusatz einer Alkalilösung sofort wieder violett wird, dass die Zersetzung in diesem Falle mit der Ausscheidung einer in Wasser unlöslichen Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd endet.

Zunächst wiederholte ich die von Barreswil angestellten Versuche, welche die Bestimmung der Quantität Sauerstoffgas erzielten, welches durch eine gewogene Menge saures chromsaures Kali bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird. Zur Ausführung meiner Untersuchungen bediente ich mich eines Wasserstoffsuperoxyds, welches ich durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in verdünnte Salzsäure und Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure erhielt. Zur Bestimmung des sich entwickelnden Sauerstoffgases benutzte ich einen ähnlichen Apparat, wie ihn Barreswil angegeben, einen Kolben von ungefähr $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt, mit einer graduirten Glasglocke durch ein doppelt gebogenes Glasrohr, welches bis oben in die mit Wasser abgesperrte Glasglocke hinaufragt, verbunden. In dem Maasse, wie die in das Wasserstoffsuperoxyd, welches im Ueberschuss angewandt wurde, eingetragenen Krystalle des sauren chromsauren Kalis sich lösen, entstehen blaue Streifen in der Flüssigkeit, welche rasch unter Sauerstoffentwickelung wieder verschwinden; das Ablesen des entwickelten Gases geschah zwei Mal, 2 und 6 Stunden nach der völligen Lösung des Salzes; das Volumen des Gases nahm in dieser Zwischenzeit nicht mehr zu.

1. Versuch. 0,512 Grm. saures chromsaures Kali lieferten, auf 0° und 760 Mm. berechnet, 124,5 C.C.; das chromsaure Salz giebt, wenn Chromoxyd entsteht, 3 Atome Sauerstoff ab = 0,0832 Grm. oder 58,1 C.C. ab (1 C.C. Sauerstoffgas = 0,0014303 Grm. bei 0° und 760 Mm.), bei dem Versuche ist also ausser diesen 3 Atomen noch etwas mehr wie andere 3 Atome erhalten.

2. Versuch. Aus 0,265 Grm. saurem chromsauren Kali wurden 64 C.C. Sauerstoff entwickelt, während das Salz allein 0,04309 Grm. = 30,1 C.C. entwickeln konnte.

3. Versuch. Aus 0,2746 Grm. saurem chromsauren Kali wurden 76 C.C. Sauerstoff entwickelt; das Salz konnte allein 0,0446 Grm. = 31,2 C.C. liefern.

4. Versuch. Aus 0,3145 Grm. saurem chromsauren Kali wurden 84 C.C. Sauerstoff entwickelt; das Salz konnte allein 0,0511 Grm. = 35,7 C.C. liefern.

Alle diese Versuche stimmen nicht mit dem von Barreswil angegebenen Resultate, nach welchem auf 1 Atom saures chromsaures Kali sich 4 Atome Sauerstoff entwickeln sollen, überein; es wurden stets mehr wie 6 Atome, aber ohne genaue Uebereinstimmung, bei den verschiedenen Versuchen erhalten, so dass also 1 Atom des sauren chromsauren Salzes mehr wie 3 Atome Wasserstoffsuperoxyd zerlegte. (Wenn man übrigens die von Barreswil erhaltene Sauerstoffmenge, 150—157 C.C. auf 0,5 Grm. saures chromsaures Kali, auf das atomistische Verhältniss berechnet, so sind nicht, wie er angiebt, 4 Atome Sauerstoff auf 1 Atom des chromsauren Salzes, sondern 8 Atome entwickelt, so dass also 5 Atome Wasserstoffsuperoxyd zerlegt wurden; 0,5 Grm. saures chromsaures Kali würden bei Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff 0,0813 Grm. desselben = 56,8 C.C. entwickeln, so dass 151,2 C.C. = 8 Atomen sein würden. Eine Zerlegung von 3 Atomen Wasserstoffsuperoxyd hätte man nach dem von Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 128) mitgetheilten Resultate, dass auf 1 Atom Mangansuperoxyd 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd zerlegt wird, erwarten sollen; auch Schönbein spricht (dies. Journ. LXXVII, 136) dieselbe Vermuthung aus, dass „der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur Hälfte aus der anderen höheren Oxydationsstufe, der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. stamme". Die Richtigkeit dieser Annahme musste ich zunächst ermitteln, um dann vielleicht diess abweichende Verhalten der Chromsäure erklären zu können; ich stellte daher einige Versuche über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen die Uebermangansäure an. Schönbein hat wiederholt (dies. Journ. LXXVII, 131; LXXIX, 68) auf die rasche Zersetzung derselben durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart einer anderen Säure sowie auf ihre völlige Reduction zu Manganoxydul aufmerksam gemacht, und nachgewiesen, dass Wasser, in welchem nur ein Milliontel des Superoxydes enthalten ist, noch entfärbend auf ihre angesäuerte Lösung wirkt. Diese gegenseitige rasche Zersetzung hat er daher auch benutzt, um das bei

Berührung von Wasser, Sauerstoff und mehreren Metallen wie Zink, Cadmium, Kupfer, Blei sich bildende Wasserstoffsuperoxyd quantitativ zu bestimmen (dies. Journ. LXXIX, 78); es ist also durch die Schnelligkeit dieser Zersetzung und die ausserordentlich färbende Kraft der Uebermangansäure auch ein Mittel gegeben, das Mengenverhältniss der sich gegenseitig zersetzenden Verbindungen maassanalytisch zu bestimmen. Ich ermittelte zunächst den Gehalt einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung durch die Oxydationswirkung gegen eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak von bestimmtem Gehalt, indem ich, letztere im Ueberschuss anwendend, das nicht in Oxyd verwandelte Eisenoxydul mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali bestimmte; die Resultate verschiedener Versuche waren, wie sich erwarten liess, völlig gleich. Die Lösung des Eisenoxydulsalzes enthielt in 1 C.C. = 0,035 Grm. desselben = 0,005 Grm. Eisen; 1 C.C. dieser Lösung entsprach genau 1 C.C. der des übermangansauren Kalis; 1 C.C. der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds oxydirte nach den angestellten Versuchen 1,47 C.C. der Eisenoxydullösung. Beim Mischen der Lösungen des Wasserstoffsuperoxydes und des übermangansauren Kalis ergab sich nun, dass 1 C.C. der ersteren genau auch 1,47 C.C. der letzteren vollständig zersetzte, dass es hierbei völlig gleich sei, ob man die erstere Lösung in die letztere tröpfeln lässt oder umgekehrt verfährt, ob man die Lösungen in der angegebenen Concentration oder verdünnter anwendet. Enthält die Wasserstoffsuperoxydlösung hinreichend freie Säure, so findet die Reduction der Uebermangansäure sogleich zu Manganoxydul statt, und der erste überschüssige Tropfen ihrer Lösung färbt die Flüssigkeit röthlich, während bei Gegenwart einer geringeren Menge Säure, also wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung in die nicht angesäuerte Lösung des übermangansauren Kalis getröpfelt wird, sich zunächst eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich Mangansuperoxydhydrat, ausscheidet; bei weiterem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd löst sich diese leicht wieder und es lässt sich dann der Punkt der Beendigung des Versuchs durch Zu-

satz der übermangansauren Kalilösung leicht treffen; diese Ausscheidung ändert das Resultat des Versuchs nicht. Dieses Verhältniss der beiden Lösungen beweist, dass hier genau auf 1 At. Sauerstoff aus der Uebermangansäure 1 At. Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, dass also 1 At. der ersteren und 5 At. des letzteren sich gegenseitig zersetzen. Ein Versuch mit krystallisirtem übermangansauren Kali bestätigte diess vollkommen; eine Lösung von 0,5142 Grm. des Salzes, mit etwas Schwefelsäure gemischt, erforderten 122,9 C.C. der Wasserstoffsuperoxydlösung bis zur eben eingetretenen Entfärbung; nach der obigen Feststellung des Gehaltes dieser Lösung (1 C.C. oxydirt 0,00735 Grm. als Oxydul gelöstes Eisen, enthält also 0,002231 Grm. Wasserstoffsuperoxyd) würden auf die 0,5142 Grm. 123,7 C.C. derselben (= 0,276 Grm. Wasserstoffsuperoxyd) erforderlich sein.

Durch dieses Verhalten der beiden Verbindungen zu einander bietet sich ein einfacher Weg, den Gehalt einer Flüssigkeit an Wasserstoffsuperoxyd genau zu ermitteln, daher auch das Verhalten desselben gegen andere höhere Oxydationsstufen festzustellen; man hat dieselben nur mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zusammenzubringen und nach beendeter Zerlegung den Rest desselben zu bestimmen.

Zunächst prüfte ich so das Verhalten gegen Mangansuperoxydhydrat, dessen Zusammensetzung als MnO_2, HO vorher festgestellt war.

1) 0,5287 Grm. dieses Mangansuperoxydhydrats zersetzten sich mit 77,2 C.C. der oben angewandten Wasserstoffsuperoxydlösung zu Manganoxydul und Wasser; diese 77,2 C.C. enthalten 0,17223 Grm. Wasserstoffsuperoxyd; erfordert 1 Atom Mangansuperoxyd 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd, so waren für 0,5287 Grm. des Hydrats 0,1709 Grm. des letzteren erforderlich.

2) 0,217 Grm. Mangansuperoxydhydrat zerlegten sich mit 31,5 C.C. Wasserstoffsuperoxydlösung = 0,0703 Grm. Wasserstoffsuperoxyd, während sie nach der Berechnung 0,07017 Grm. erforderten.

Beide Versuche bestätigen vollkommen das Resultat der Untersuchungen Geuther's (Wöhler a. a. O.), welcher die Sauerstoffmenge bestimmte, die auf eine durch die Analyse gefundene Menge gelöstes Manganoxydul aus Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd entwickelt war.

Zur Prüfung der Einwirkung auf Bleisuperoxyd stellte ich eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in überschüssige Essigsäure dar, um bei der Zerlegung ein leicht lösliches Bleisalz zu erhalten; eine salpetersaure Lösung würde ohne Zweifel dieselben Dienste geleistet haben. Da die Essigsäure auch concentrirt kaum merklich auf die Uebermangansäure einwirkt, so lässt sich diese Lösung auch durch übermangansaures Kali titriren; sie enthielt im C.C. 0,0026 Grm. Wasserstoffsuperoxyd; das Bleisuperoxyd, in dieselbe eingetragen, löst sich unter lebhafter Sauerstoffentwickelung.

1) 1,021 Grm. Bleisuperoxyd zerlegten 55,8 C.C. der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds = 0,14508 Grm. desselben, welch letztere, wenn die Zerlegung Atom auf Atom erfolgt, 1,0198 Grm. Bleisuperoxyd zerlegen konnten.

2) 1,834 Grm. Bleisuperoxyd zerlegten sich mit 99,3 C.C. der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds = 0,2582 Grm. desselben, welche 1,81628 Grm. Bleisuperoxyd zerlegen konnten.

3) 0,886 Grm. Bleisuperoxyd zerlegten sich mit 47,9 C.C. der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds = 0,12454 Grm. desselben, welche 0,876 Grm. Bleisuperoxyd zerlegen konnten.

Auch hier findet die gegenseitige Zerlegung, also Atom auf Atom statt; und die Vermuthung Schönbein's in dieser Beziehung ist durch alle diese Versuche völlig bestätigt.

Um nun das Verhalten der Chromsäure auf diesem Wege zu prüfen, stellte ich mir eine Lösung von saurem chromsauren Kali dar, von welcher 1 C.C. das Eisenoxydul in 1 C.C. der schon früher angewandten Eisenoxydullösung in Oxyd verwandelte, die also im C.C. 0,00439 Grm. saures chromsaures Kali enthielt. Es hätte bei diesem Gehalt

auch 1 C.C. der vorher angewandten Lösung vom Wasserstoffsuperoxyd (= 0,002231 Grm. desselben) 1,47 C.C. der Lösung des sauren chromsauren Kalis (= 0,00645 Grm. desselben) zerlegen müssen, wenn das bei der Uebermangansäure u. s. w. nachgewiesene Verhältniss auch hier stattfindet; diess geschah indess nicht; es wurde stets mehr Wasserstoffsuperoxyd zerlegt, aber nicht in einem bestimmten Verhältniss, sondern bei verschiedenen Versuchen für 1 Atom des sauren chromsauren Kalis zwischen 3,2—4,2 Atom Wasserstoffsuperoxyd. Dieses abweichende Verhalten der Chromsäure würde dadurch erklärbar, wenn die zunächst entstehende blaue Verbindung in der That eine höhere Oxydationsstufe des Chroms, z. B. Cr_2O_7 wäre, wie es Barreswil annahm, von der dann 1 Atom zu seiner Zerlegung wieder 4 Atome Wasserstoffsuperoxyd bedürfte, um Chromoxyd, Wasser und Sauerstoff zu liefern; würde sämmtliche Chromsäure zuerst in diese Verbindung umgewandelt, so würden 5 Atome Wasserstoffsuperoxyd zu ihrer Bildung und Zerlegung auf 1 Atom saures chromsaures Kali erforderlich sein; bei meinen Versuchen, bei denen die Zahl der Atome des Wasserstoffsuperoxyds nur bis auf 4,2 stieg, wurde diess nicht vollständig erreicht; es würde dann anzunehmen sein, dass ein Theil der Chromsäure sogleich zerlegt wird; die Versuche Barreswil's würden für diese Annahme sprechen, da dort, wie erwähnt, 8 Atome Sauerstoff auf 1 Atom saures chromsaures Kali erhalten wurden. Nach den weiteren Beobachtungen Barreswil's (a. a. O.) gelingt es, durch vorsichtiges, jede heftige Erschütterung vermeidendes Mengen sehr verdünnter Lösungen von saurem chromsauren Kali und Wasserstoffsuperoxyd die blaue Färbung hervorzubringen, ohne dass man im ersten Augenblick eine Sauerstoffentwickelung wahrnimmt; beim Schütteln der Mischung mit Aether nimmt derselbe vollständig die blaue Verbindung auf; beim Verdampfen des Aethers bei niederer Temperatur hinterlässt diese blaue Lösung, welche weit beständiger wie die wässrige ist, nur Chromsäure ohne Spur von Chromoxyd; beim Schütteln mit überschüssigem Aetzkali oder irgend einer anderen starken

Basis bildet sich chromsaures Salz unter lebhafter Sauerstoffentwickelung; nur die in Aether löslichen Alkaloide wie Chinin, Strychnin fällen eine schmutzig violette, ebenfalls sehr unbeständige Verbindung, die aber die Annahme gestattet, dass hier eine eigenthümliche, wenn auch leicht zersetzbare Säure vorhanden sei, welche die Farbe hervorbringt und mit dem Chinin verbunden im Niederschlage enthalten sei. Dass sich beim Zusatz einer sehr geringen Menge Alkali die blaue Flüssigkeit violett färbt, ohne sich zu zersetzen, hat auch Schönbein (a. a. O.) beobachtet. Ein Salz darzustellen, in welchem die Bestimmung des Verhältnisses des Chroms zum Sauerstoff sicher auszuführen ist, ist also nicht möglich, wohl aber bietet uns das Verhalten der blauen Lösung die Möglichkeit, dasselbe zu bestimmen. Schüttelt man sie mit einer sauren Eisenoxydullösung, so entfärbt sie sich sofort, die wässrige Flüssigkeit enthält Chromoxyd, Eisenoxyd und das überschüssige Eisenoxydul; schüttelt man sie mit verdünnter Kalilauge, bewirkt also durch Bildung eines chromsauren Salzes unter Entwickelung des überschüssigen Sauerstoffs ihre Entfärbung, oder lässt man durch freiwillige Verdunstung des Aethers sich die Verbindung in Sauerstoff und Chromsäure zersetzen, so kann nun durch die Oxydationswirkung auf Eisenoxydullösung der Gehalt an Chromsäure ermittelt werden; eine Vergleichung beider Versuche zeigt also das relative Verhältniss der Sauerstoffmengen in der blauen Verbindung und in der Chromsäure. Ich stellte zu diesem Zwecke mir grössere Mengen der blauen ätherischen Lösung dar, mit der Vorsicht, beim Mischen der zwei Lösungen die des sauren chromsauren Kalis im Ueberschuss anzuwenden, um eine Lösung vom Wasserstoffsuperoxyd im Aether zu verhüten, und unterwarf von den bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Producten stets gleiche Mengen sofort nach ihrer Bereitung der Prüfung auf die angegebene Weise. Um beim Zurücktitriren des noch vorhandenen Eisenoxyduls mit übermangansaurem Kali jeder störenden Wirkung des Aethers auf letzteres Salz zu entgehen, erhitzte ich die Flüssigkeiten nach Zu-

satz der Eisenoxydullösung bis zur vollständigen Verdunstung desselben.

1. Versuchsreihe.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten 23,3 C.C. Eisenoxydullösung.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten 23,4 C.C. Eisenoxydullösung.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit, mit Kalilösung behandelt, oxydirten 17,2 C.C. Eisenoxydullösung.

50 C.C., eben so behandelt, oxydirten 17,1 C.C. Eisenoxydullösung.

Die so oxydirten Mengen stehen sehr nahe im Verhältniss wie 3 : 4 (17,15 : 23,35 = 3 : 4,08).

2. Versuchsreihe.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten 23,95 C.C. Eisenoxydullösung.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit, mit Kalilösung behandelt, oxydirten 17,7 C.C. Eisenoxydullösung.

Auch hier findet das Verhältniss von 3 : 4 sehr annähernd statt (17,7 : 23,95 = 3 : 4,06).

3. Versuchsreihe.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten 18,4 C.C. Eisenoxydullösung.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten 18,5 C.C. Eisenoxydullösung.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit, mit Kalilösung behandelt, oxydirten 14,2 C.C. Eisenoxydullösung.

50 C.C., eben so behandelt, oxydirten 14,3 C.C. Eisenoxydullösung.

50 C.C., durch freiwilliges Verdunsten des Aethers in Chromsäure verwandelt, oxydirten 13,9 C.C. Eisenoxydullösung.

Obiges Verhältniss der Sauerstoffmengen von 3 : 4 bestätigt sich auch hier (14,25 : 18,45 = 3 : 3,88; 13,9 : 18,45 = 3 : 3,98). Da die Chromsäure nun durch Eisenoxydul zu Chromoxyd reducirt wird, also 2 Atome Chromsäure 3 Atome Sauerstoff abgeben, so machen es alle Resultate im höchsten Grade wahrscheinlich, dass in der That die

blaue Lösung eine Ueberchromsäure enthalte, zusammengesetzt nach der Formel Cr_2O_7. Ein Gehalt an Schwefelsäure oder Salzsäure, welche in dem zur Darstellung angewandten Wasserstoffsuperoxyd enthalten waren, war in der auf angegebene Weise bereiteten ätherischen Lösung nicht nachzuweisen, wenigstens erhielt ich beim Schütteln derselben mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Baryt und Silberoxyd keine Trübung beider Lösungen. Welch geringe Menge der blauen Verbindung übrigens genügt, eine grosse Menge Aether bis zur Undurchsichtigkeit auch in dünnen Schichten zu färben, zeigen obige Versuche gleichfalls; in 500 C.C. der concentrirtesten angewandten Flüssigkeit (Versuch 2) waren nur 0,1159 Grm. der Ueberchromsäure enthalten. Dass der Aether nicht durch den Sauerstoff dieser Verbindung oxydirt wird, dürfte weniger auffallen, weil auch die Chromsäure selbst sich in ihm löst, ohne wie beim Alkohol eine Oxydation zu Essigsäure zu bewirken, dennoch war ein schwacher Geruch nach Aldehyd beim Verdunsten des Aethers bei obigen Versuchen nicht zu verkennen. Mit der Uebermangansäure würde diese Säure hinsichtlich ihres Verhaltens gegen überschüssiges Alkali eine Analogie zeigen, indem dieses auch hier, wenn auch in der gerinsten Menge, ihre Zersetzung in Chromsäure und Sauerstoff veranlasst. Eine genaue Beobachtung des Verhaltens gegen Kalilösung macht die Existenz der Verbindung als eigenthümliche Säure höchst wahrscheinlich; schüttelt man die intensiv blau gefärbte ätherische Lösung mit einer so verdünnten Kalilösung, dass die ätherische Schicht noch schwach blau erscheint, so hat die unterstehende wässrige Flüssigkeit, die sich völlig neutral gegen Lakmuspapier verhält, eine eigenthümlich braunviolette, sowohl von der Lösung des einfach- wie der des zweifach-chromsauren Kalis verschiedene sehr intensive Färbung, die auch ziemlich constant ist; die hierzu erforderliche Kalimenge richtet sich nach dem Gehalt der ätherischen Lösung an der blauen Verbindung; schüttelt man die braunviolette Lösung wieder mit Aether, so färbt sich dieser *gar nicht*, nach Zusatz von etwas Säure zu der Mischung

färbt er sich sogleich blau; lässt man indess noch mehr verdünnte Kalilösung in die wässrige violette Lösung eintröpfeln, so geht die Färbung der bis dahin fast undurchsichtigen Flüssigkeit allmählich in die hellgelbe der Lösung des neutralen chromsauren Kalis über, während sich reichlich Bläschen von Sauerstoffgas aus der ganzen Flüssigkeit entwickeln. Die blaue Färbung würde also der freien Ueberchromsäure, die intensiv violette ihren Verbindungen eigenthümlich sein. Dem entsprechend erhielt ich beim Mischen einer Lösung von Chromsäure, welche aus Chromsuperfluorid bereitet und frei von jeder anderen Säure war, und Wasserstoffsuperoxyd, welches gleichfalls frei von Säure war, sogleich eine blaue Färbung, und Aether mit der Mischung geschüttelt färbte sich blau.

LII.

Ueber einige molybdänsaure Verbindungen.

Von

J. G. Gentele.

1) Molybdänsaures Natron.

a) Neutrales.

Um Molybdänsäure zu erhalten, wurden einige Pfunde Schwefelmolybdän pulverisirt, und auf einer eisernen Platte ausgebreitet, welche von unten zum Glühen erhitzt werden konnte. Obgleich sich nach dem Erhitzen des Schwefelmolybdäns zeigte, dass das Schwefelmolybdän sich zu schwefliger Säure und Molybdänsäure oxydirt, wovon letztere Säure sich an eine darüber gelegte kalte Platte in schönen durchsichtigen Nadeln sublimirte, so konnte doch dieser Process nicht auf diese Art zu Ende geführt werdnn, weil die Masse an den Berührungsstellen des Eisens durch Bildung von Schwefeleisen teigig und flüssig wurde. Man liess daher erkalten, pulverisirte das Zusammenhän-

gende aufs Neue und digerirte nun mit concentrirter Salpetersäure bis keine Gasentwickelung mehr eintrat und die Masse völlig weiss war, worauf ausgewaschen wurde.

Von dieser rohen Molybdänsäure wurde ein Theil mit Wasser in ein grosses Becherglas auf ein Sandbad gebracht und nun allmählich, um molybdänsaures Natron zu erhalten, so lange kohlensaures Natron in Krystallen zugefügt, als erneuerter Zusatz noch Aufbrausen bewirkte. Nachdem die Molybdänsäure mit Natron gesättigt war, war die Lösung sehr concentrirt. Es hatte sich eine geringe Menge eines dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlags abgeschieden, und noch mehr entstand davon als die Flüssigkeit verdünnt wurde, was nun so lange geschah, bis kein Niederschlag mehr entstand. Die gleichwohl noch concentrirte Flüssigkeit wurde nun durch einen heissgehaltenen Trichter filtrirt und das Filtrat in einen Raum gesetzt, in welchem die Temperatur zwischen 0^0 und 6^0 wechseln konnte. Nach 14stündigem Stehen war eine grosse Menge der Flüssigkeit krystallisirt. Die Krystalle waren lange gestreckte streifige Säulen von vollkommen demselben Aussehen wie Glaubersalz. Sie wurden von der Flüssigkeit getrennt und hielten sich in demselben Raume von besagter Temperatur. Brachte man sie jedoch in die Hand oder an eine wärmere Stelle, so wurden sie sogleich durch und durch trübe. Zwischen Löschpapier getrocknet und geglüht verloren sie 46,97 p.C. Wasser, eine andere Probe 47,07 p.C. Mit Salpetersäure zersetzt lieferte das geglühte Salz 68,09 p.C. Molybdänsäure. Das Natron als Kochsalz bestimmt betrug 41,63 p.C. im geglühten Salze.

Für das wasserhaltige Salz hat man also

46,97—47,07 HO und

53,03—52,93 molybdänsaures Natron,

es ist also

$$NaOMoO_3 + 10 \text{ aq.}$$

und für das wasserfreie Salz ergiebt sich

$$68{,}09 \; NaO + 41{,}91 \; MoO_3.$$

Es verwittert auch in der Kälte rasch und wird weiss. *In einigen* Tagen verloren die nicht gepressten frischen

Krystalle durch Verwittern 40,24 p.C. Wasser und dann noch durchs Glühen 18,77 p.C. Von den 10 Atomen Wasser, die es enthält, verliert es also 8 Atome an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur und es bleibt

$$NaO, MoO_3 + 2 \text{ aq.}$$

Bringt man das Salz in die Stubenwärme, so wird es trübe und schmierig. In ein Glas gefüllt, das zugestöpselt wird, zerfliesst es in eine Auflösung desselben und setzt rhombische perlmutterglänzende Blättchen ab. Dieses Salz krystallisirt auch aus warmen Lösungen, und ist das bekannte neutrale Salz mit 2 Atom HO, das auch beim Verwittern zurückbleibt. Dieses Salz verliert weiter kein Wasser an der Luft.

b) Saures.

Da sich zeigte, dass molybdänsaures Natron mit schwefelsaurem Natron isomorph ist, indem es mit 10 At. eben so krystallisirt, so wurde versucht, ob es etwa mit molybdänsaurer Alaunerde eine Art Alaun bilde. Bei den Versuchen hierüber wurden folgende Erfahrungen gemacht. Fällt man eine Alaunlösung mit neutralem molybdänsauren Natron und fügt dann so viel Salpetersäure hinzu, bis der Niederschlag wieder aufgelöst wird, lässt dann langsam verdunsten, so erhält man ungemein grosse Krystalle wie es scheint in Abschnitten eines rhombischen Oktaëders. Es ist leicht löslich, verwittert ebenfalls, doch nicht so rasch wie die vorhergehende Verbindung. In 3 Tagen verlor es über Schwefelsäure 12,75 p.C. Es gab durch

Salpetersäure abgeschiedene Molybdänsäure	61,37
Natron als Kochsalz bestimmt	12,34
und Wasser, das durch Glühen entweicht	26,35

Es ist also die von L. Svanberg schon früher erhaltene Verbindung

$$NaO, 2MoO_3 + 7 \text{ aq.}$$

2) Molybdänsaures Alaunerde-Natron.

Wurde Kalialaun mit molybdänsaurem Natron im Ueberschuss gefällt und der Niederschlag in derselben Flüssigkeit mit Salzsäure gelöst, so krystallisirt ein Salz

in nadelförmigen Krystallen heraus, welches gleichfalls leichtlöslich ist und verwittert. Durch Verwittern über Schwefelsäure verliert es 7,90 und im Ganzen beim Glühen 16,50 p.C. Wasser, wo eine perlgraue glasige aber krystallinische Masse, die geschmolzen war, zurückbleibt, die sich schwer, doch nach und nach ganz in salzsäurehaltigem Wasser auflöst. Mit Ammoniak giebt es einen weissen Niederschlag ähnlich dem von molybdänsaurer Alaunerde. Die Molybdänsäure wurde durch Fällen des Molybdäns mit SH und Verwandeln des Schwefelmolybdäns in Molybdänsäure bestimmt. Aus der von dem Schwefelmolybdän abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Alaunerde durch Ammoniak gefällt und dann das Natron als Kochsalz bestimmt. Es wurden erhalten 4,25 Alaunerde, 71,63 Molybdänsäure, 7,51 Natron in 100, wonach dieses Salz

$$Al_2O_3, 6MoO_3 + H\bar{O} + 3(NaO2MoO_3) + 21HO \text{ oder}$$
$$Al_2O_3, 3NaO, 12MoO_3, 22HO \text{ ist.}$$

3) Molybdänsaure Alaunerde.

Molybdänsaures Natron giebt in Alaunlösung getröpfelt nicht eher einen Niederschlag als bis von letzterem eine gewisse grössere Quantität hinzugekommen ist. Der Niederschlag, der nun entsteht, scheint ein Gemenge desjenigen Niederschlags zu sein, der bei überschüssigem molybdänsauren Natron entsteht mit freier Molybdänsäure, die bei Ueberschuss des Natronsalzes mit demselben saures molybdänsaures Natron giebt. Lufttrocken enthält der weisse hornartig austrocknende Niederschlag 34,20 Wasser, der geglühte Niederschlag enthält im Mittel aus 3 Versuchen

$$65{,}24\ Al_2O_3 \text{ und } 34{,}76\ MoO_3.$$

Die Formel $5Al_2O_3 + 2MoO_3$ erfordert Al_2O_3 64,68, MoO_3 35,32. Der ungeglühte Niederschlag giebt die Formel $5Al_2O_3, 2MoO_3 + 33HO$.

Nach dem Glühen ist der Niederschlag nur theilweise in Salzsäure löslich; aus der Lösung des ungeglühten fällt Ammoniak nur $\frac{1}{3}$ der Alaunerde. Löst man den ungeglühten Niederschlag in Salpetersäure und versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss, so löst sich der entstandene Niederschlag nach und nach wieder auf, woraus hervor-

geht, dass auch basische lösliche molybdänsaure Alaunerde-Ammoniaksalze existiren.

4) Molybdänsaures Eisenoxyd.

Die Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd, von Kali- und Ammoniak-Eisen-Alaun geben nicht sogleich eine Fällung, wenn man neutrales molybdänsaures Ammoniak hinzutröpfelt, sondern es entsteht etst dann eine Trübung, wenn eine grössere Quantität des letzteren hinzugekommen ist. Alsdann vermehrt sich der Niederschlag durch längeres Stehen immer mehr, selbst in der klar abfiltrirten Flüssigkeit entsteht nach längerem Stehen noch mehr Niederschlag.

Alle die auf diese Art bei überschüssig gelassenem Eisenoxydsalze erhaltenen Niederschläge sind blasscitrongelb und trocknen zu ebenso gefärbten spröden doch im Bruche nicht glänzenden Massen ein. Sie werden beim Glühen vorübergehend grünlich, dann wieder gelb, und enthalten von 14,06—20,04 HO; um so mehr, je mehr sie Molybdänsäure enthalten. Sie schmelzen bei heftiger Hitze, wobei Molybdänsäure entweicht, ein grünliches Glas lassend. Die einzelnen untersuchten Niederschläge halten 14,7—21,01 Eisenoxyd und gaben annäherungsweise die Formeln

$$Fe_2O_3, 4MoO_3 ; \ Fe_2O_3, 5MoO_3 ; \ Fe_2O_3, 7MoO_3 .$$

Tröpfelt man dagegen obige Eisenoxydverbindungen in wässriges molybdänsaures Ammoniak, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt, so entsteht dem Aussehen nach ein eben solcher Niederschlag, er ist aber viel lockerer und gallertartig. Die Flüssigkeiten müssen äusserst verdünnt sein, wenn man nicht eine steife Gallerte erhalten soll. Der Niederschlag ist sehr schwer auszuwaschen und nicht ganz von molybdänsaurem Ammoniak zu befreien. Er schrumpft so zusammen, dass man in einem Filter von einem Quartbogen kaum 500 Milligrm. trocknen Niederschlags erhält. Die erst gelbe Masse wird beim Trocknen dunkler, hornartig, und endlich von dem Ansehen getrockneten braunen Leims, halbdurchsichtig und glänzend im Bruche.

Beim Glühen verliert die Verbindung 16,02 HO und eine Spur Ammoniak, letzteres verursacht eine vorübergehende grünliche Färbung, wonach dieselbe hellgelb erscheint. Ein Präparat gab 26,32, ein anderes 25,37 p.C. Eisenoxyd nach dem Ausfällen der Molybdänsäure aus der sauren Lösung mit HS als Schwefelmolybdän, Oxydation des Eisenoxyduls mit NO_5 und Fällen des Oxyds mit Ammoniak; und 73,60 und 74,61 Molybdänsäure, was um etwa 1 p.C. zu viel Molybdänsäure für die wasserfreie Verbindung $Fe_2O_3, 3MoO_3$ ausmacht, abstammend von dem anhängenden molybdänsauren Ammoniak. Die wasserhaltige Verbindung scheint 6 At. HO zu enthalten.

Die ungeglühte Verbindung löst sich spurweise in kaltem, reichlicher in warmem Wasser auf, so dass die Flüssigkeit davon braun gefärbt wird. Die Auflösung erfolgt jedoch so langsam, dass die Lösung in einigen Stunden kaum bemerkbar, in 24 Stunden aber reichlich gefärbt ist. Beim Eindunsten derselben erhält man einen Rückstand von demselben leimartigen Aussehen und ohne alle Zeichen von Krystallisation.

5) Molybdänsaures Chromoxyd.

Chromkalialaunlösung, in welche man nach und nach eine Lösung von molybdänsaurem Natron tröpfelt, wird anfangs nicht getrübt oder gefällt; später trübt sie sich, aber die Trübung verschwindet wieder beim Umrühren. Nur wenn eine gewisse Menge des molybdänsauren Salzes hinzugekommen ist, erfolgt endlich Trübung und ein bleibender Niederschlag. Wird nicht alles Chromoxyd aus der Lösung ausgefällt, so ist die Verbindung hellgrün und trocknet zu einer malachitgrünen, doch nicht so feurigen Farbe ein. Diesen Niederschlag bezeichne ich mit A. Wird so viel molybdänsaures Natron zugefügt, dass dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist, so wird der Niederschlag B dunkler und trocknet zu einer dunkelgrünen Masse ein. Beiden erwähnten Niederschlägen entziehen Alkalien und Ammoniak nicht alle Molybdänsäure, auch nicht wenn sie in Säuren gelöst und dann damit gefällt werden.

Die Verbindung A enthält über Schwefelsäure geocknet 20,07 p.C. beim Glühen entweichendes Wasser. er Rückstand ist dann nussbraun und unlöslich in Säuren.

Dieselbe in Salzsäure gelöst, die Molybdänsäure durch S in Schwefelmolybdän verwandelt und das Schwefelolybdän wieder zu Molybdänsäure oxydirt gab 57,67 p.C. erselben. Die durch HS von der Molybdänsäure befreite erbindung gab durch Fällen mit Ammoniak 22,56 Cr_2O_3,) dass sie enthält:

Cr_2O_3	22,56
MoO_3	57,67
HO	20,07

Die wasserhaltige Verbindung ist

$$Cr_2O_3, 3MoO_3 + 7HO.$$

Der auf dieselbe Weise untersuchte Niederschlag B, der ch im übrigen ebenso verhielt, gab in Procenten

Cr_2O_3	25,75
MoO_3	48,98
HO	25,28

ıd ist daher $Cr_2O_3, 2MoO_3 + 8HO$.

Versetzt man die Lösung des Chromalauns mit einem ›ch grösseren Ueberschuss von molybdänsaurem Natron ıd zugleich mit Ammoniak, so erhält man einen blau·ünen Niederschlag, der zu einer schwarzgrünen, glän›nden, harten und spröden Masse austrocknet. Der Rückand nach dem Glühen ist ebenfalls in Säuren unlöslich. ›enso untersucht wie die vorhergehenden Niederschläge ıb er

Cr_2O_3	55,36
MoO_3	17,12
HO	27,52,

onach diese Verbindung

$$3Cr_2O_3, MoO_3 + 4HO \text{ ist.}$$

Versetzt man die Lösung des Chromalauns so lange it molybdänsaurem Natron bis ein bleibender Niederhlag entstanden ist und filtrirt alsdann, so setzt die lüssigkeit nachher noch mehr desselben ab und zwar ehr pulverförmig. Beide Niederschläge gaben dasselbe

Resultat wie der obige Niederschlag B. Erwärmt man nun aber die wiederholt filtrirte Flüssigkeit, so entsteht aufs Neue ein dunklerer laubgrüner Niederschlag der schwer ist und sich rasch absetzt. Er enthielt 22,17 Cr_2O_3, 60,87 MoO_3, 16,95 HO, und entspricht also ebenfalls der obigen Verbindung A. Die Flüssigkeit von diesem Niederschlage abfiltrirt ist nun dunkelgrün, im Becherglase ganz undurchsichtig. Bei schwacher Wärme allmählich eingedunstet krystallisirte nun in ausserordentlich kleinen Krystallen ein rosenrothes Salz heraus und zuletzt aus der noch immer dunkelgrünen Flüssigkeit Glaubersalz in grossen Krystallen. Der Rest trocknet zu einem grünen Syrup ein.

In dem rosenrothen nur in sehr geringer Quantität erhaltenen Salze wurden gefunden

Cr_2O_3	5,73
MoO_3	62,79
HO	10,43
KO, SO_3	21,05

Die Zusammensetzung entspricht einem Doppelsalze von $Cr_2O_3, 12MoO_3 + 3(KO, SO_3) + 16HO$, welchem ein wenig, ungefähr 2,5 p.C. schwefelsaures Kali beigemengt ist.

6) Molybdänsaures Kupferoxyd.

Fällt man neutrales molybdänsaures Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so dass ersteres im Ueberschuss vorhanden ist, so entsteht ein sehr blassbläulichgrüner Niederschlag, der am Anfange flockig ist, dann aber, besonders beim Auswaschen, mehr ein krystallinisches Aussehen erhält. Derselbe löst sich leicht und unter Zurücklassung von Molybdänsäure in Säuren und in Ammoniak. Nachdem er über Schwefelsäure getrocknet ist, verliert er 8,74 p.C. Wasser und ist dann ein schönes, mehr citrongelbes als ockergelbes Pulver, das sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure auflöst. Kali entzieht der salzsauren Lösung alle Molybdänsäure, so dass das Kupferoxyd auf diese Weise bestimmt werden konnte. Es wurde in der wasserhaltigen Verbindunng gefunden: CuO 39,23, MoO_3 52,02, HO 8,74, sie ist daher $4CuO, 3MoO_3 + 4HO$

Wird molybdänsaures Natron mit überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd in seiner wässrigen Lösung versetzt, so entsteht dem Ansehen nach ganz derselbe Niederschlag. Setzt man so viel Salpetersäure hinzu, dass derselbe wieder gelöst wird, so setzt sich beim Abdampfen ein wenig eines gelben Niederschlags ab. Nach dem Abfiltriren und Versetzen mit molybdänsaurem Natron entsteht ein Niederschlag von etwas tieferer Farbe, aber nach dem Trocknen gelber und flockig. Erwärmt man nun die Flüssigkeit, so setzt sich noch mehr desselben Niederschlags ab, der aber schnell gelb wird und in ein grobes hell gelbgrünes Pulver zusammensinkt.

Dieser nahm beim Glühen dieselbe Farbe an wie die vorhin angeführte untersuchte Verbindung, verlor dabei aber nur 0,95 p.C. HO. Er enthielt CuO 42,81, MoO_3 56,23 p.C. Rechnet man das Wasser als hygroskopisches Wasser ab, so stimmt der Rest zu der wasserfreien Verbindung $4CuO, 3MoO_3$; hieraus ist zu schliessen, dass die wasserhaltige Verbindung durch Kochen in Wasser wasserfrei wird.

Dunstet man die vom gelben Niederschlage getrennte Flüssigkeit weiter ab, so scheidet sich etwas MoO_3 als weisses Pulver ab; die Flüssigkeit nimmt dabei eine gelbgrüne Farbe an und lässt sich weiter concentriren, ohne etwas abzusetzen. Mit gewöhnlichem 80 procentigem Alkohol geschüttelt wird sie trübe und theilt sich in zwei Schichten, wovon die schwerere blau, die leichtere gelbgrün ist. Erstere erstarrt bei Zusatz von mehr Alkohol und das entstandene Salz ist ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Natron. Die gelbgrüne Flüssigkeit setzte beim Eindunsten MoO_3 ab, und dann gleichfalls schwefelsaures Kupferoxyd. Sie enthielt daher wohl saures molybdänsaures Kupferoxyd und saures schwefelsaures Kupferoxyd, ehe die MoO_3 abgeschieden wurde.

Eine Lösung von molybdänsaurem Natron mit der von schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt und der Niederschlag in der Flüssigkeit mit Ammoniak wieder aufgelöst, so auch das wasserhaltige oben beschriebene molybdänsaure Kupfer-

oxyd in Ammoniak gelöst geben tiefblaue Flüssigkeiten, auf denen sich bald eine schillernde Haut absetzt. Nach und nach entsteht ein blaugrüner, fest an die Seiten des Glasgefässes anhaftender, nicht krystallinischer Niederschlag, der von der blauen Flüssigkeit getrennt und gewaschen spangrün ist und ein wenig in Wasser löslich zu sein scheint. Derselbe verliert beim Glühen, nach welchem er die Farbe des Kupferoxyd annimmt und leicht in Salpetersäure löslich bleibt, 18,81 HO und gab 58,94 CuO und 22,81 MoO_3, wonach derselbe ist

$$5CuO, MoO_3 + 7HO.$$

Lässt man die in Ammoniak gelöste Verbindung $5CuO, 3MoO_3 + 4HO$, nachdem sich der blaugrüne Niederschlag abgesetzt hat mit demselben vollkommen austrocknen, so wird derselbe wieder grün wie er am Anfange war; das Ammoniak verdunstet und es bleibt wieder $4CuO, 3MoO_3 + 4HO$ zurück.

Durch Abdunsten des in Ammoniak gelösten molybdänsauren Kupferoxyds $4CuO, 3MoO_3, 4HO$ ist kein ammoniakhaltiges Product hervorzubringen. Löst man aber die Verbindung $5CuO, MoO_3, 7HO$ in Ammoniak auf, und versetzt man dann die blaue Flüssigkeit mit Alkohol, so scheidet sich ein tiefblaues grob krystallinisches Pulver ab, das sich auch an die Seiten des Glasgefässes setzt. Dasselbe verliert an der Luft alles Ammoniak, ebenso zerfällt es in Wasser, ohne dass in dem freiwerdenden verdünnten Ammoniak etwas gelöst bleibt. Der blaugrüne Niederschlag, der nun $7CuO, 2MoO_3$ sein muss, wurde nicht untersucht.

Unter einer Glasglocke über einem Gemisch von Salmiak und Aetzkalk lässt es sich jedoch trocknen. Beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen gab es durch Chlorcalcium absorbirtes Wasser 32,95 p.C.; durch Salzsäure aufgenommenes und als Salmiak gewogenes Ammoniak 7,30. Das Kupferoxyd betrug 39,94, die Molybdänsäure 19,81 p.C. Diess giebt die Formel

$$7CuO, 3HAd, 2MoO_3, 25HO,$$

es kommen hier auf 5 Atom Basis gleichfalls 1 At. MoO_3; ich möchte jedoch die Formel

$$(3CuAd, MoO_3 + 21HO) + (4CuO, MoO_3 + 4HO)$$

vorziehen*).

Versetzt man eine Lösung von molybdänsaurem Natron mit Kupfervitriol, dann mit Ammoniak, dann mit Alkohol, so fällt ein krystallinisches, viel dunkleres Pulver nieder, das sich jedoch wie das vorhergehende verhält, aber auch Schwefelsäure enthält. Es gab bei der Analyse

CuO	33
MoO_3	7
HAd	14
(HAd, HO, SO_3)	27

und giebt annäherungsweise

$$(7CuO, 2MoO_3, 3HAd, 25HO) + 5(2CuO, SO_3, 5HAd, 9HO).$$

Das erste Glied ist das vorhergehende molybdänsaure Kupferoxyd-Ammoniak, das zweite die Verbindung $2CuOSO_3 + 5HAd$, bisher nur in wasserfreiem Zustande und in Auflösung bekannt. Indessen ist eher anzunehmen, dass das Ganze ein Gemenge beider Verbindungen ist.

LIII.

Bestimmung der Salpetersäure auf maassanalytischem Wege.

Von

Carl Daniel Braun.

Pelouze wandte zuerst die Einwirkung freier Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze zur Bestimmung dieser Säure an (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIV, 400). Wie bekannt, verfährt man dabei auf die Weise, dass man eine abge-

*) Aus demselben Grunde, aus welchem ich die Kobalt-Ammoniakverbindungen z. B.: $Co_2O_3, 4NH_3, 2NO_5, 4HO$ als $Co_2Ad_3NO_5$ $HAdHO, NO_5, 6HO$ schreibe.

wogene Menge Eisen in eine Oxydulsalzlösung verwandelt und alsdann das salpetersaure Salz darauf einwirken lässt. Das in der Lösung noch nicht in Oxyd überführte Eisen misst man darauf mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali. Die hierdurch gefundene Menge Eisen subtrahirt man von der angewandten und die Differenz repräsentirt alsdann den durch Salpetersäure in Oxyd überführten Theil des Eisens. Da $6Fe = NO_5$ entsprechen, so erfährt man durch einfache Rechnung die Menge Salpetersäure.

Abel und Bloxam (dies. Journ. LXIX, 262), Fr. Mohr (Lehrb. der Titrirmethode, I, p. 216), Fresenius (Quantitat. Analyse, Aufl. 4. 1858. p. 366) finden diese Art der Salpetersäurebestimmung nicht genau, indem das dabei auftretende Stickoxydgas, wegen seiner leichten Aufnahme von Sauerstoff, störend einwirkt. Ist dasselbe nicht völlig ausgetrieben, so wirkt es neben Eisenoxydul auch reducirend auf übermangansaures Kali ein und man findet daher zu wenig Salpetersäure.

Die Methode nun, die ich zur Bestimmung der Salpetersäure und vorzüglich für die salpetersauren Alkalisalze gebrauche, beruht wie die Pelouze'sche auf der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze. Hier wird jedoch die durch Salpetersäure oxydirte Menge Eisen gemessen und die Eigenschaft des Eisenchlorids durch Jodkalium in Eisenchlorür reducirt zu werden, wobei gleichzeitig Jod isolirt wird, benutzt, um aus der ausgeschiedenen Jodmenge das Eisen und somit auch die Salpetersäure zu bestimmen. Fr. Mohr hat bekanntlich auf dieses von Duflos beobachtete Verhalten des Eisenchlorids zu Jodkalium eine schöne Bestimmung des Eisens gegründet (Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. III. Jahrg. pag. 7).

Zur Bestimmung des in Freiheit gesetzten Jods benutze ich, wie es Schwarz schon vor Jahren gethan (Anleitung zur Maassanalyse, 2. Aufl. 1853. p. 117) und seitdem vielfach benutzt wird: das unterschwefligsaure Natron. Gewiss ein äusserst schätzbarer Körper für die Bestimmung des freien Jods! In Bezug auf die damit zu

erlangende Genauigkeit lässt es nichts zu wünschen übrig (vergl. Fr. Mohr, Lehrb. der Titrirmethode. I. p. 385). Von Maassflüssigkeiten hat man daher keine anderen nöthig als eben die des unterschwefligsauren Natrons. Betrachten wir nun zuerst die:

Titrirung der unterschwefligsauren Natronlösung.

Eine Normallösung von $NaOS_2O_2$ kann man sich wohl durch Auflösen von 24,8 Grm. des krystallisirten reinen Salzes in 1000 C.C. Wasser bereiten. 100 C.C. dieser Lösung entsprechen alsdann [da $2(NaOS_2O_2 + 5HO) + J = NaOS_4O_5 + NaJ + 10HO$] 1,2688 Grm. Jod oder = 0,18 Grm. wasserfreier Salpetersäure; oder 1 C.C. = 0,012688 Grm. Jod = 0,0018 NO_5 (vergl. weiter unten).

Um jedoch ganz sicher zu gehen, bereitete ich mir eine empirische Lösung von unterschwefligsaurem Natron, und zwar auf die Weise, dass ich eine genau abgewogene Menge Eisen zu Chlorid löste, Jodkalium hinzubrachte und auf die ausgeschiedene Jodmenge die Lösung titrirte. Die Einzelnheiten dieser Titrirung sind folgende:

0,5 Grm. blanker Clavierdraht wurde in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali in Chlorid verwandelt. Es ist hierbei natürlich durchaus nöthig, dass alles nicht oxydirende überschüssige Chlor durch Kochen entfernt wird. Der Geruch und ein feuchtes Streifchen von Jodkaliumstärkepapier (das nicht mehr gebläut werden darf) lassen die Abwesenheit des Chlors leicht erkennen. — Die erhaltene Eisenchloridlösung wurde auf $\frac{1}{4}$ Liter = 250 C.C. verdünnt. 25 C.C. pipettirt und mit Jodkaliumlösung versetzt. Die Ausscheidung des Jods erfolgt schon in der Kälte, eine mässige Erhitzung auf dem Wasserbade ist zur vollständigen Reduction des Eisenchlorids jedoch erforderlich. Zu der erkalteten Lösung, die mit etwas Stärkekleister versetzt war, wurde jetzt tropfenweise von einer unterschwefligsaurem Natronlösung gegeben, die 12—13 Gr. des Salzes in 500 C.C. enthielt. Ich wiederholte diesen Versuch vier Mal und mit verschiedenen Mengen Eisenlösung. Dabei wurden verbraucht:

Auf 25 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge KJ 9,15 C.C.

Auf 25 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge KJ 9,35 C.C.

Auf 50 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge 18,60 C.C.

Auf 50 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge KJ 18,65 C.C.

Auf 100 C.C. der Eisenlösung und der entsprechenden Menge KJ 37,30 C.C.

Im Mittel auf 50 C.C. der Eisenchloridlösung, worin 0,1 Grm. Fe enthalten sind, = 18,62 C.C, $NaOS_2O_2$lösung. Da jedoch der Clavierdraht kein chemisch reines Eisen ist, sondern 0,3 p.C. fremde Bestandtheile wie Kohlenstoff u. s. w. durchschnittlich enthält, so wurde zur Erlangung möglichster Genauigkeit 0,1 noch mit 0,987 multiplicirt (vergl. Fresenius, quantitative Analyse, 4. Aufl., p. 211). 18,62 C.C. dieser unterschwefligsauren Natronlösung repräsentiren daher 0,0997 Grm. Eisen. Nach der Formel $6FeCl + 3HCl + NO_5 = 3Fe_2Cl_3 + 3HO + NO_2$ sind aber je 6Fe äquivalent NO_5 oder 1 Aeq. Fe = $\frac{1}{6}$ Aeq. Salpetersäureanhydrid; mithin repräsentiren 18,62 C.C. der $NaOS_2O_2$-lösung = 0,03205 NO_5 oder 1 C.C. = 0,001722 Grm. NO_5. Nach Feststellung der unterschwefligsauren Natronlösung bestimmte ich die Salpetersäure und zwar im Kalisalpeter. Es wurde eine Eisenchlorürlösung bereitet, der abgewogene Salpeter hinzugegeben, das Stickoxyd weggekocht, durch Jodkalium das gebildete Eisenchlorid reducirt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron weggenommen. Statt 100 p.C., die ich hätte finden sollen, gab die Bestimmung 101,5. Die Methode hätte demnach vor der von Pelouze keinen Vorzug. Während diese zu niedrige Resultate giebt, lieferte jene zu hohe. Hier musste also auch wieder ein störendes Agens vorhanden sein und in der That, das noch nicht völlig ausgetriebene Stickoxyd hatte Jod isolirt; es ist diess ja eine bekannte Eigenschaft des Gases.

In den weiteren Versuchen nun, bediente ich mich mit gutem Erfolg des folgenden Verfahrens:

0,36 Grm. Clavierdraht wurde in concentrirter im Ueberschusse zugesetzter Salzsäure, unter Zusatz von zweifach-kohlensaurem Natron zur raschen Austreibung der Luft, in einem langhalsigen Kolben gelöst. Der Kolben wurde mit einem Kork, worin ein rechtwinklig gebogenes Röhrchen eingepasst, verschlossen. Nach gebildetem Eisenchlorür wurden 0,2 Grm. chemisch reines bei 100° getrocknetes salpetersaures Kali hinzugegeben und ein neuer Kork eingepasst, in welchem zwei Röhrchen luftdicht eingedreht waren. Die eine rechtwinklig gebogen (die Gasleitungsröhre) wurde mit einem Liebig'schen Kugelapparat, worin etwas Wasser zum Abschluss der Luft, in Verbindung gesetzt. Die zweite Uförmig gebogene geht bis auf das Niveau der Flüssigkeit im Kolben. Der ausserhalb des Kolbens aufwärts steigende Theil der Röhre hat eine angeblasene Kugel, die in ein Röhrchen endet, welches mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen wird. (Statt dieser Röhre kann man sich wohl auch einer Pipette bedienen.) Die Kugel von 30—40 C.C. Capacität wird mit einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gefüllt und gleich beim Beginne der Erhitzung einige C.C. in den Kolben hinabgeblasen. Der Quetschhahn wird jetzt wieder geschlossen, und nachdem alles Stickoxyd entwichen, die Flüssigkeit die braungelbe Farbe des Eisenchlorids angenommen, noch einige weitere C.C. des $NaO, 2CO_2$ hinzufliessen lassen. Nachdem der Apparat erkaltet und die Atmosphäre des Kolbens auf Jodkaliumstärkepapier nicht mehr reagirt, wird das Jodkalium hinzugesetzt und im Wasserbade mässig erwärmt, alsdann nach Zusatz von 1—2 C.C. Stärkelösung das Jod mit unterschwefligsaurem Natron weggenommen.

Ich verbrauchte für 0,2 Grm. $KONO_5$ = 62,25 C.C. unterschwefligsaures Natron. In den angewandten 0,2 Grm. $KONO_5$ sind somit $62{,}25 \times 0{,}001722 = 0{,}1072$ Grm. NO_5 enthalten. Der Berechnung nach müssten es 0,1067 sein. Bei einem zweiten Versuche verbrauchte ich auf dieselbe Quantität Salpeter 61,5 C.C., welche einen Gehalt von 0,1059 Grm. NO_5 zeigen. Nimmt man aus beiden Ver-

suchen das Mittel, so erhält man 0,1065, eine Zahl, die mit 0,1067 fast ganz stimmt.

Folgende Tabelle zeigt nun die Resultate aus fünf Versuchen.

Angewandte Menge des salpetersaur. Kalis. Bei 100° getrockn. Grm.	Anzahl der verbrauchten C.C. $NaOS_2O_2$ lösung.	Die in der abgewogenen Menge $KONO_5$ enthaltene Salpetersäure. Berechnet.	Gefunden.	Der Gehalt des salpeters. Kalis in Procenten ausgedrückt. Berechnet.	Gefunden.
0,2	61,50	0,1067	0,1059	53,36	52,95
0,2	62,00	0,1067	0,1068	53,36	53,40.
0,2	62,10	0,1067	0,1069	53,36	53,45
0,2	62,20	0,1067	0,1071	53,36	53,55
0,2	62,25	0,1067	0,1072	53,36	53,60
		Im Mittel	0,1068	Im Mittel	53,39

Die Methode liefert somit sehr befriedigende Resultate. Bei der Ansführung derselben mache ich, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, auf folgende Punkte noch besonders aufmerksam:

1) Genaue Feststellung der unterschwefligsauren Natronflüssigkeit. Dieselbe wird am sichersten auf angegebene Weise auf Salpetersäure titrirt. — Bei dem Titriren des Jods mit unterschwefligsaurem Natron habe ich für zweckmässig gefunden erst dann Stärkelösung hinzu zu setzen, wenn der grösste Theil des Jods bereits gelöst ist, d. i., wenn die Lösung nur noch eine dunkelweingelbe Farbe zeigt. Fügte ich gleich anfangs Stärkelösung hinzu, so wurde das Amylum so intensiv gefärbt oder vielmehr es bildete sich so viel Jodamylum, dass dasselbe etwas schwierig von dem unterschwefligsauren Natron zersetzt wurde. Ich verbrauchte wenigstens immer 0,5—1 C.C. mehr als auf die vorige Weise.

2) Das Jodkalium muss ein reines sein, frei von jodsaurem Kali. Seine Lösung darf auf Zusatz von reiner Salzsäure und Stärkelösung keine Jodreaction zeigen.

3) Die Eisenlösung muss einige Zeit lang erhitzt werden, nach Zusatz des salpetersauren Salzes; anfangs mässig im Wasserbade, gegen das Ende einige Minuten

lang stärker und zwar unter Anwendung des angegebenen Apparates. Statt sich Clavierdraht abzuwiegen kann man bequemer eine abgewogene Menge des Mohr'schen Eisenammoniumvitriols ($FeO, NH_4O\,2SO_3 + 6HO$) anwenden. 0,7 Grm. desselben entsprechen 0,1 Grm. Fe. Man wiegt sich jedoch nur so viel ab oder ein wenig mehr, als die Salpetersäure des Salpeters, wenn letzterer chemisch rein wäre, Eisenoxydul in Oxyd überführen würde. Ferner Anwendung von concentrirter Salzsäure im Ueberschuss, da diese ja auch etwas zweifach-kohlensaures Natron zu zersetzen hat. Um zu wissen wie viel Jodkalium man für die abgewogene Menge des salpetersauren Salzes nöthig hat, kann man nach der Formel

$$3Fe_2Cl_2 + 4HCl + MONO_5 = 3Fe_2Cl_3 + MCl + 4HO + NO_2$$

bestimmen. 6 Aeq. Fe sind in diesem Falle gleichwerthig mit 1 Aeq. $MONO_5$ und nach der Formel

$$3Fe_2Cl_3 + 3KJ = 3Fe_2Cl_2 + 3KCl + 3J$$

auch mit 3KJ. Somit sind also auch auf 1 Aeq. $MONO_5$ = 3 Aeq. KJ anzuwenden.

Folgende kleine Tabelle zeigt die für 0,1 — 0,5 Grm. Kali- oder Natronsalpeter nöthige Menge Jodkalium.

Kalisalpeter	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Jodkalium	0,45	0,90	1,35	1,70	2,25
Natronsalpeter	0,084	0,168	0,252	0,336	0,420
Natronsalpeter	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Jodkalium	0,59	1,18	1,77	2,36	2,95
Kalisalpeter	0,119	0,238	0,357	0,476	0,595

Man giebt das Jodkalium in wenig Wasser gelöst zu dem Eisenchlorid oder man löst sich 45 Grm. KJ in 500 C.C. Wasser. Für je 0,1 Grm. $KONO_5$ hat man alsdann 5 C.C. dieser Lösung hinzuzufügen oder für 0,1 Grm. (= 0,119 $KONO_5$) $NaONO_5$ circa 7 C.C.

Bei aufmerksamen, sorgfältigen Arbeiten erhält man, wie die Versuche zeigen, recht befriedigende Resultate. Das unterschwefligsaure Natron ist jetzt so leicht rein und billig im Handel zu beziehen, und die Beständigkeit seiner Lösung von Mohr constatirt (Lehrbuch der Titrirmethode, I, p. 383).

LIV.
Ueber die maassanalytische Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium nnd Jodkalium.

In einer längeren Abhandlung (*Chem. News*. No. 3. 6 und 7) unterwirft F. Field die verschiedenen Bestimmungsmethoden des Kupfers einer Kritik, constatirt deren relativen Werth für gewisse Fälle und theilt ausführlich seine Versuche über die Anwendbarkeit der zuerst von Parkes vorgeschlagenen, dann von Dr. Mohr empfohlenen Methode mittelst Cyankalium in ammoniakalischer Lösung mit. Indem der Verf. Mohr's Ausspruch: „es bildet sich in dem Process, wie er vorgenommen wird, keine intermediäre Cyankupferverbindung“ durch die Aufzählung der bekannten Verbindungen zwischen Kupfercyanür und Kupfercyanid, die Hilkenkamp analysirt und er selbst beobachtet hat, corrigirt, stimmt er doch mit Mohr darin überein, dass am Ende des chemischen Processes bei dieser Methode auf 1 Atom Kupfer 2 Atome Cyan zur Entfärbung verbraucht worden sind.

Das Verfahren nach Parkes besteht einfach in der Bereitung einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung und Hinzufügung der titrirten Cyankaliumlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe oder genauer bis zum Erscheinen einer schwach rosavioletten, und wenn diese nach ein paar Stunden nicht verschwunden ist, fügt man noch einen Tropfen der Lösung des Cyanids hinzu. Zahlreiche Proben an Kupfererzen und Hüttenproducten, die ausserdem viele andere Stoffe enthielten, haben dem Verf. die Zuverlässigkeit dieser Methode bestätigt. Er hat auch directe Versuche angestellt, um den Einfluss verschiedener metallischer und metalloidischer Körper bei dem Verfahren zu ermitteln und hat folgende Resultate gewonnen:

Die Bestimmung wird nicht beeinträchtigt durch die Anwesenheit von allen Säuren, deren Kupfersalze in Ammoniak löslich sind, ferner von Eisen, Blei, Wismuth, An-

timon, Zinn, Chrom, Arsenik, Aluminium, Kalk, Baryt und Strontian; sie wird aber unausführbar, wenn Silber, Quecksilber, Zink, Nickel, Kobalt und Mangan anwesend sind.

Ebenfalls tritt Störung ein, wenn Eisen und Arsen gleichzeitig vorhanden sind, insofern arsensaures Eisenoxyd im Ueberschuss von Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe löslich ist und diese Farbe das Merkmal für die beendete Reaction nicht erkennen lässt. Man kann jedoch in diesem Fall eine Abhülfe schaffen, indem man zuvor durch Magnesiasalz die Arsensäure ausfällt und dann erst titrirt.

Für den Fall, dass Eisenoxyd anwesend ist, empfiehlt der Verf., dieses nicht erst durch Filtration von der blauen Kupferlösung abzuscheiden, sondern es in derselben suspendirt zu lassen, weil sonst ganz merkbare Antheile Kupferoxyd beim Eisenoxyd unauswaschbar zurückbleiben.

Die Störung, welche die obengenannten Metalle herbeiführen, beruht auf verschiedenen Ursachen und ihre Richtung veranschaulicht sich durch die Zahlen folgender Versuche: **1000** Th. der Cyankaliumlösueg, welche **10** Th. Kupfer entsprachen, wurden nicht mehr ausreichend befunden in nachstehenden Fällen:

10 Th. Cu + **10** Th. Quecksilber erforderten **1500** Th. Lösung,

10 Th. Cu + **10** Th. Silber erforderten **1320** Th. Lösung,

10 Th. Cu + **10** Th. Zink erforderten **1250** Th. Lösung,

10 Th. Cu + **10** Th. Nickel erforderten **1950** Th. Lösung,

10 Th. Cu + **10** Th. Kobalt erforderten **1120** Th. Lösung,

wenn aber in denselben Verhältnissen Mangansalz vorhanden war, so wurden von der Lösung nur **880** Th. verbraucht.

Der schädliche Einfluss des Silbers beruht darin, dass das Cyankalium zuerst mit dem Silbersalz und dann erst mit dem Kupfersalz sich umsetzt. Die Beeinträchtigung durch Zink hat darin ihren Grund, dass sogleich bei Zusatz des Cyanids grosse hellblaue reguläre Krystalle und schneeweisse Nadeln, beide unlöslich in Wasser, sich aus-

scheiden. Die Ursache der Unzulässigkeit des Mangans sucht der Verf. darin, dass das käufliche Cyankalium durch seinen Gehalt an Kalicarbonat selbst aus der ammoniakalischen kalten Lösung des Mangans einen Theil Oxydul ausfälle, denn eine Doppelverbindung von Mangan, Kupfer, Cyan und Ammoniak gelang nicht krystallinisch auszuscheiden.

Ueber die Ursache des schädlichen Einflusses der anderen Metalle sagt der Verf. nichts Näheres.

Schliesslich empfiehlt der Verf. noch ein Verfahren zur Bestimmung des Kupfers, welches nach dem Vorgange O. Brown's auf der Anwendung des Jodkaliums beruht. Bekanntlich werden Kupferoxydsalze durch Jodkalium unter Abscheidung von Jod gefällt. Wenn aber zu Kupferoxydulsalzen Jod gebracht wird, so vereinigt sich dieses damit, und wenn jodhaltiges Jodkalium angewendet wird, so tritt sowohl das freie als das gebundene Jod an das Kupfer. Die Lösung muss selbstverständlich frei von Salpetersäure sein.

Man bereitet demgemäss eine Kupferoxydlösung, reducirt diese durch schwefligsaures Natron, jagt alle schweflige Säure durch Kochen und Salzsäurezusatz fort, fügt nach dem Erkalten etwas Stärkelösung hinzu und titrirt mit jodhaltiger Jodkaliumlösung bis zum Verbleiben der blauen Farbe. Wenn Eisenoxydulsalze anwesend sind, so verschwindet das Blau der Jodstärke zwar stets, aber erst nach längerer Zeit.

Silber und Quecksilber sind auch bei diesem Verfahren von störendem Einfluss, da aber in salzsaurer Lösung gearbeitet und vorher mit schwefligsaurem Salz reducirt wird, so entfernen sich dadurch diese beiden Metalle von selbst.

LV.
Ueber das Ammoniak und seine Derivate.

Von

A. W. Hofmann.

(Schluss von Bd. LXXVIII, p. 487.)

Phosphide.

Die bedeutende Analogie zwischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen, welche oben bei den Phosphinverbindungen hervorgehoben ist, liess auch den Amiden analoge Verbindungen des Phosphors erwarten. Von dieser Kategorie sind indess zur Zeit nur zwei bekannt geworden, nämlich:

$$\text{Trichloracetylphosphid} \; \left.\begin{matrix} C_4Cl_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P \quad \text{und} \quad \text{Tribenzoylphosphid} \; \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} P$$

Sie entstehen durch Einwirkung von Chloracetyl und Chlorbenzoyl auf Phosphorwasserstoff:

$$(C_4Cl_3O_2)Cl + PH_3 = \left.\begin{matrix} C_4Cl_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P + HCl;$$

$$3((C_{14}H_5O_2)Cl) + PH_3 = (C_{14}H_5O_2)_3P + 3HCl.$$

Metallamide.

Von dieser Classe kennt man überhaupt nur wenige und zwar primäre und tertiäre, davon einige zu den ältest bekannten Amidverbindungen gehören, welche den Namen für die ganze Classe hergegeben haben.

Primäre.	Tertiäre.
$\left.\begin{matrix} K \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Kaliumamid.	K_3N Trikaliumamid.
$\left.\begin{matrix} Na \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Natriumamid.	Zn_3N Trizinkamid.
$\left.\begin{matrix} Zn \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Zinkamid.	Hg_3N Trimercuramid.
	Cu_3N Tricuprosamid.

Die Entstehung des Kalium- und Natriumamids sind bekannt, die des Zinkamids ist erst neuerdings bei einem interessanten Zersetzungsprocess beobachtet:

$$ZnC_4H_5 + NH_3 = ZnH_2N + C_4H_6.$$

Trikalium- und Trizinkamid bilden sich durch Erhitzen der primären Amide ($3KH_2N = K_3N$ und $2.H_3N$), Trimercur- und Tricuprosamid durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde

$$(3\dot{H}g + NH_3 = Hg_3N + 3\dot{H};\ 6Cu + 2.NH_3 = \dot{C}u_3N + 6\dot{H} + N).$$

Organisch-metallische Amide.

Hierher lassen sich manche Verbindungen unter den schon früher aufgezählten Aminen und Amiden rechnen, welche auf ähnliche Art wie die gewöhnlichen Salze entstehen.

a) *Monoamide.*

Zu den *secundären* gehören

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Hg\\H\end{matrix}\right\}N.$$
Quecksilberbenzamid.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\Ag\\H\end{matrix}\right\}N.$$
Silbersulfophenylamid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Zn\\H\end{matrix}\right\}N.$$
Zinkacetylamid.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\Zn\\H\end{matrix}\right\}N.$$
Zinkphenylamid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_4\\Ag\\H\end{matrix}\right\}N.$$
Silberoxacetylamid. (Acetamins. Silberoxyd.) (Glykokoll-Silber.)

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\Cu\\H\end{matrix}\right\}N.$$
Kupferoxybenzoylamid. (Benzamins. Kupferoxyd.)

Die *tertiären* zerfallen in α) solche mit 2 einatomigen Säureradicalen und 1 At. Metall, und β) solche mit 1 zweiatomigen Säureradical und 1 At. Metall.

α.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\Ag\end{matrix}\right\}N.$$

Silberbenzoylsulfophenyl-amid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}N.$$

Biäthylzinkamid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_4\\C_{14}H_5O_2\\Ag\end{matrix}\right\}N.$$

Silberoxacetylbenzoylamid.
(Hippurs. Silberoxyd.)

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_4\\Ag\end{matrix}\right\}N.$$

Silberbenzoylsalicylamid.
(Benzoylsalicylamins. Silberoxyd.)

β.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\K\end{matrix}\right\}N.$$

Carbonylkaliumamid.
(Cyansaures Kali.)

$$\left.\begin{matrix}C_2S_2\\Pb\end{matrix}\right\}N.$$

Bleisulfocarbonylamid.
(Schwefelcyanblei.)

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Ag\end{matrix}\right\}N.$$

Silberbenzoylsalicylamid.
(Succinimins Silber.)

b) Diamide.

$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\Zn_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ Oxalylbizinkdiamid ist streng genommen das einzige Amid dieser Abtheilung.

Wird das Succinimid als Diamid betrachtet, so gehört seine Silberverbindung, die eben unter den tertiären organischen metallischen Monoamiden angeführt ist, hierher mit verdoppelter Formel.

Einige Chemiker zählen zu dieser Gruppe das Silbersulfophenylbenzoylamid-Ammoniak $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\Ag\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, aber dieses scheint wahrscheinlicher so zusammengesetzt:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\(AgH_3N)\end{matrix}\right\}N.$$

c) Triamide.

Zu diesen würden die dreierlei Salze der Cyanursäure gehören, diese als Triamid betrachtet.

$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)_3\\H_2R\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)_3\\HR_2\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)_3\\R_3\end{matrix}\right\}N_3$
Die Säure,	deren einbasiges	zweibasiges	dreibas. Salz.

Die meisten organischen metallischen Amide entstehen wie Salze durch Absättigen des Amids mit Basis; nur das Phenylzinkamid und das Biäthylzinkamid bilden sich aus dem Zinkäthyl und zwar so:

$$C_{12}H_7N + C_4H_5Zn = C_{12}H_5, Zn, H\}N + C_4H_6O_6;$$
$$(C_4H_5)_2H\}N + C_4S_5Zn = (C_4H_5)_2Zn\}N = C_4H_6.$$

Metallische Phosphide, Arside, Stibide.

Zu diesen rechnet der Verf. die Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons mit Metallen, die man sonst Stickstoffmetalle nennt. Es sind nur solche bekannt, die 3 At. Metall auf 1 At. P, As oder Sb enthalten.

Saure Ammoniakderivate nach dem Typus Wasser.

Wenn im Ammoniumoxydhydrat der Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt wird, so ist das Product entschieden saurer Natur und bisher mit dem Namen Amin- oder Amidinsäure belegt worden. Die bis jetzt bekannten Glieder dieser Gruppe entsprechen fast ausschliesslich 1 Molekül Ammoniumoxydhydrat; aber es ist kaum zweifelhaft, dass sich auch hier wie bei den Polyaminen und Polyamiden zwei oder mehrere Moleküle Ammoniak verschmelzen und so Monamidin-, Diamidin- und Triamidinsäuren entstehen werden.

Theilt man diese Ammoniakderivate wie die anderen in primäre u. s. w., so finden wir zunächst, dass primäre Monamidinsäuren noch nicht dargestellt sind. Die secundären erst besitzen Beständigkeit und es müssen demnach wenigstens 2 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums durch 1 zweiatomiges Säureradical ersetzt sein.

Secundäre Monamidinsäuren sind:

$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(S_2O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Carbaminsäure.	Sulfaminsäure.	Succinaminsäure.
$\left.\begin{matrix}(C_2S_2)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_4O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_{20}H_{16}O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Sulfocarbaminsäure.	Oxaminsäure.	Sebaminsäure.

$\left.\begin{matrix}(C_{10}H_4O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Citraconaminsäure. $\left.\begin{matrix}(C_{20}H_{14}O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Camphoraminsäure. $\left.\begin{matrix}(C_{16}H_4O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Phtalaminsäure.

$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_4O_2)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Salicylaminsäure. $\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_6)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Malaminsäure (Asparaginsäure.) $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_2O_8)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Comenaminsäure.

Diese Säuren bilden sich theils durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze, wodurch 2 Aeq. Wasser weggehen, theils durch blosses Kochen derselben (Comenaminsäure), theils durch Behandlung der Anhydride mit Ammoniak, wie sich durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix}(C_4O_4)\\(H_4N)H\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}.$$

Ammonium-bioxalat. Oxaminsäure.

$$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_6)\\(H_4N)H\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_8H_4O_6)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}.$$

Zweifach-äpfels. Ammoniumoxyd. Malaminsäure.

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_2O_8)\\(H_4N)_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_2O_8)H_2N\\H_4N\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}.$$

Comensaures Ammoniumoxyd. Comenaminsaures Ammoniumoxyd.

$$(C_2O_2)O_2 + 2.NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)H_2N\\(NH_4)\end{matrix}\right\}O_2.$$

Kohlensäure. Carbaminsaures Ammoninmoxyd.

$$(C_2S_2)S_2 + 2.NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_2S_2)H_2N\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2.$$

Schwefelkohlenstoff. Sulfocarbamins. Ammoniumoxyd.

$$(C_{16}H_4O_4)O_2 + 2.NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_{16}H_4O_4)H_2N\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Phtalsäure. Phtalaminsaures. Ammoniumoxyd.

$$(C_{20}H_{14}O_4)O_2 + 2.NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_{14}O_4)H_2N\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Camphorsäure. Camphoraminsaures Ammoniumoxyd.

Amidinsäuren entstehen ferner durch Einwirkung des Wassers auf diejenigen secundären Amide, welche ein zweiatomiges Säureradical enthalten und oft Imide genannt werden. Die Assimilirung von 2 Atomen Wasser geht in der Regel beim Kochen des Amids mit Ammoniak

oder auch mit kohlensaurem Natron vor sich. Anstatt des Imids kann auch eine seiner metallischen Verbindungen angewendet werden, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)\\ Ag\end{matrix}\right\}N + 2\dot{H} = \left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)H_2N\\ Ag\end{matrix}\right\}O_2.$$

Silbersuccinimid. Succinaminsaures Silberoxyd.

Durch eine ähnliche Bindung zweier Aeq. Wasser gehen auch manche primäre Diamide in die Ammoniumverbindungen secundärer Amidinsäuren über, z. B. das Asparagin in asparaginsaures Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_6)\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\dot{H} = \left.\begin{matrix}(C_8H_4O_6H_2N\\ NH_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Asparagin. Asparagins. Ammon.

$$\left.\begin{matrix}(C_{20}H_{16}O_4\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\dot{H} = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_{16}O_4)H_2N\\ NH_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Sebamid. Sebamins. Ammon.

Durch einige besondere Reactionen entstehen die Aetherarten der Amidinsäure:

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ Cl\end{matrix} + 2.NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)H_2N\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + NH_4Cl.$$

Chlorkohlens. Aether. Carbamins. Aether. (Urethan.)

$$\left.\begin{matrix}(C_4O_4\\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_4O_4)H_2N\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Oxaläther. Oxamins. Aether. Alkohol.

Schliesslich wird man höchst wahrscheinlich eine Anzahl Verbindungen von noch zweifelhafter Constitution als wahre Amidinsäuren erkennen. Das Glykokoll und Alanin, die Benzamin- und Anisaminsäure, deren Charakter zwischen basischem und saurem fluctuirt, sind oben als primäre Monoamine angeführt; sie können aber eben so gut als Amidinsäuren betrachtet werden, wenn man in ihnen zweiatomige Radicale annimmt.

$$C_4H_5NO_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)H_2N\\ H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ statt } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_4\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Glykokoll. Glykolylaminsäure (Acetaminsäure.)

$C_6H_7NO_4 = \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)H_2N \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ „ $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N.$

Alanin. Lactylaminsäure (Propionaminsäure.)

$C_{14}H_7NO_4 = \left.\begin{matrix}(C_{14}H_4O_2)H_2N \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ „ $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N.$

Benzaminsäure.

$C_{16}H_9NO_4 = \left.\begin{matrix}(C_{16}H_6O_4)H_2N \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ „ $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_6 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N.$

Anisaminsäure.

Die Betrachtung dieser Verbindungen als Amidinsäuren wird durch mehrere wichtige Thatsachen unterstützt: 1) sie alle enthalten 1 Aeq. Wasserstoff in merkwürdig beweglichem Zustande, weit mehr als diess in unzweifelhaften Monoaminen und Monoamiden der Fall ist, so dass derselbe leicht durch Metalle ersetzbar und wieder aufgenommen werden kann; 2) ihre Entstehungsweise ist in vollkommener Uebereinstimmung mit dieser Ansicht, insofern die Verbindungen noch denselben Typus der Muttersubstanz beibehalten haben, 3) eine Anzahl neuer Verbindungen sind nur dann von verständlicher Constitution, wenn man sie von Amidinsäuren ableitet.

Die Beibehaltung des Typus wird aus folgender Uebersicht klar:

$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2) \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$ Essigsäure. $\left.\begin{matrix}C_4(H_2Cl)O_2 \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$ Chloressigsäure.

$\left.\begin{matrix}C_4(H_2, HN)O_2 \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)H_2N \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$

Acetaminsäure (Glykolylaminsäure.)

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2 \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$ Benzoësäure. $\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4, NO_4)O_2 \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$ Nitrobenzoësäure.

$\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4, H_2N)O_2 \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_4O_2)H_2N \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$

Amidobenzoësäure (Benzaminsäure.)

Tertiäre Monamidinsäuren.

a) Durch Substitution eines einatomigen und eines zweiatomigen Säureradicals entstanden sind:

Salicylbenzamins. $C_{28}H_{11}NO_6 = \left.\begin{array}{r}(C_{14}H_4O_2)(C_{14}H_5O_2)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Salicylcuminamins. $C_{34}H_{17}NO_6 = \left.\begin{array}{r}(C_{14}H_4O_2)(C_{12}H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

b) Durch Substitution eines zweiatomigen Säureradicals und eines einatomigen Alkoholradicals entstanden sind:

Anthranilsäure (Phenylcarbaminsäure) $C_{14}H_7NO_4 = \left.\begin{array}{r}(C_2O_2)(C_{12}H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Amylsulfocarbaminsäure $C_{12}H_{13}NS_4 = \left.\begin{array}{r}(C_2S_2)(C_{10}H_{11})HN\\ H\end{array}\right\}S_2.$

Sulfanilinsäure (Phenylsulfaminsäure) $C_{12}H_7NO_6S_2 = \left.\begin{array}{r}(S_2O_4)(C_{12}H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Aethyloxaminsäure $C_8H_7NO_6 = \left.\begin{array}{r}(C_4O_4)(C_4H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Succinanilinsäure (Phenylsuccinamins.) $C_{20}H_{11}NO_6 = \left.\begin{array}{r}(C_8H_4O_4)(C_{12}H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Itaconanilinsäure (Phenylitaconamins.) $C_{21}H_{11}NO_6 = \left.\begin{array}{r}(C_{10}H_4O_4)(C_{12}H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Dinitrophenylcitraconaminsäure $C_{22}H_9N_3O_{14} = \left.\begin{array}{r}(C_{10}H_4O_4)\quad\\ (C_{12}H_3(NO_4)_2)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Camphoranilinsäure (Phenylcamphoramins.) $C_{32}H_{21}NO_6 = \left.\begin{array}{r}(C_{20}H_{14}O_4)(C_{12}H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Phtalanilinsäure (Phenylphtalamins.) $C_{28}H_{11}NO_6 = \left.\begin{array}{r}(C_{16}H_4O_4)(C_{12}H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Malanilinsäure (Phenylmalaminsäure) $C_{20}H_{11}NO_8 = \left.\begin{array}{r}(C_8H_4O_6)(C_{12}H_5)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Auch die Hippursäure wird eine tertiäre Amidinsäure, wenn man das Glykokoll als secundäre Amidinsäure ansieht:

Hippursäure (Glykolylbenzaminsäure) $C_{18}H_9NO_6 = \left.\begin{array}{r}(C_4H_2O_2)\quad\\ (C_{14}H_5O_2)HN\\ H\end{array}\right\}O_2.$

Die Bildung der tertiären Amidinsäuren mit 2 Säureradicalen bewerkstelligt sich einfach durch Behandlung der secundären Amidinsäuren mit einatomigen Chloriden:

$$\left.\begin{array}{r}(C_{14}H_4O_2)H_2N\\ H\end{array}\right\}O_2 + (C_{14}H_5O_2)Cl = \left.\begin{array}{r}(C_{14}H_4O_2)\quad\\ (C_{14}H_5O_2)HN\\ H\end{array}\right\}O_2 + HCl.$$

Salicylaminsäure. Chlorbenzol. Salicylbenzaminsäure.

Die tertiären Amidinsäuren mit 1 zweiatomigen Säure*radical* und 1 einatomigen Alkoholradical entstehen, ver-

möge desselben Processes, durch welchen aus Ammoniak secundäre Amidinsäuren sich bilden.

Sie entstehen ferner durch Einwirkung der Hitze auf die sauren Salze primärer Monoamine, wenn die Säure zweibasig ist:

$$\left.\begin{matrix}(C_4O_4)\\((C_4H_5)H_3N)H\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4O_4)(C_4H_5)HN\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}.$$

Saures oxalsaures Aethylamin. — Aethyloxaminsäure.

$$\left.\begin{matrix}((C_{12}H_5)H_3N)\dot{H}\\(S_2O_4)\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(S_2O_4)(C_{12}H_5)HN\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}.$$

Saures schwefelsaures Phenylamin. — Phenylsulfaminsäure.

Ferner durch die Einwirkung wasserfreier zweibasiger Säuren auf primäre Monoamine:

$$2.\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) + (C_2S_2)S_2 = \left.\begin{matrix}(C_2S_2)(C_{10}H_{11})HN\\(C_{10}H_{11})H_3N\end{matrix}\right\}S_2.$$

Amylamin. — Amylsulfocarbaminsaures Amylamin.

$$2.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) + (C_{20}H_{14}O_4)O_2 = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_{14}O_4)(C_{12}H_5)HN\\(C_{12}H_5)H_3N\end{matrix}\right\}O_2.$$

Wasserfreie Camphorsäure. — Phenylcamphoraminsaures Anilin.

Die reichlichste Anzahl tertiärer Amidinsäuren hat die Einwirkung des Wassers auf tertiäre Monoamide geliefert, welche ein zweiatomiges Säure- und ein einatomiges Alkoholradical enthalten. Am zweckmässigsten bewerkstelligt man diesen Process durch Kochen mit Ammoniak. Die Umwandlung veranschaulicht sich so:

$$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)\\(C_{12}H_5)\end{matrix}\right\}N + 2\dot{H} = \left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)(C_{12}H_5)HN\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Phenylsuccinimid. — Phenylsuccinaminsäure.

Die Entstehung einiger tertiärer Monamidinsäuren verdanken wir Reactionen, die bis jetzt noch isolirt dastehen, z. B.:

$$C_{16}H_5NO_2 + 2\dot{K}\dot{H} + 4\dot{H} = C_{14}H_7NO_4 + 2\dot{K}\ddot{C} + 4H.$$

Indigo. — Anthranilsäure (Phenylcarbaminsäure.)

Quaternäre Monamidinsäuren.

Die einzigen bisher bekannten Glieder dieser Classe sind:

Phenylcitraminsäure $C_{24}H_{11}NO_{10} = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)(C_{12}H_5)N \\ H\end{matrix}\right\} O_2$

und Phenylaconitaminsäure $C_{24}H_9NO_8 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_3O_6)(C_{12}H_5)N \\ H\end{matrix}\right\} O_2$.

Die erstere dieser beiden entsteht durch Erhitzen des citronensauren Anilins mit 1 Atom Base:

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8) \\ ((C_{12}H_5)H_3N)H_2\end{matrix}\right\} O_6 = C_{24}H_{11}NO_{10} + 4\dot{H}.$$

Die zweite ist das Product eines merkwürdigen Processes, welcher bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf die erstere vor sich geht:

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)(C_{12}H_5)N \\ H\end{matrix}\right\} O_2 + 2.PCl_5 = \underset{\text{Phenylaconitylammonium-chlorid}}{((C_{12}H_3O_6)(C_{12}H_5)N)Cl} + 3HCl + 2.(PO_2Cl_3).$$

$$((C_{12}H_3O_6)(C_{12}H_5)N)Cl + 2\dot{H} = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_3O_6)(C_{12}H_5)N \\ H\end{matrix}\right\} O_2 + HCl.$$

Diamin-Amidinsäuren.

Aehnliche Verbindungen, wie früher unter den Basen als Verschmelzungsproducte mehrerer Ammoniakmoleküle zu einem Ganzen unter dem Namen Monamin-Ammonium, Diamin-Ammonium u. s. w. angeführt worden sind, scheinen auch unter den sauren Abkömmlingen des Ammoniaks zu existiren und nach dem Typus Ammoniumoxydhydrat constituirt zu sein. Ihre Anzahl ist noch ziemlich beschränkt und umfasst nur drei Substanzen:

$$C_{16}H_7N_3O_{10} = \left.\begin{matrix}[H(C_4O_4)(C_{12}H_3(NO_4))H_2N_2)] \\ H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Nitrazophenyloxaminsäure
(Oxalylnitrophenylen-Diamin-Amidinsäure.)

$$C_{22}H_{11}N_3O_{10} = \left.\begin{matrix}[H(C_{10}H_4O_4)(C_{12}H_3(NO_4))H_2N_2)] \\ H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Nitrazophenylcitraconaminsäure
(Citraconylnitrophenylen-Diamin-Amidinsäure.)

$$C_{36}H_{18}N_2O_{10} = \left.\begin{matrix}[H(C_{12}H_5O_8)(C_{12}H_5)_2HN_2)] \\ H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Citrobianilinsäure
(Biphenylcitryl-Diamin-Amidinsäure.)

Die beiden ersteren bilden sich unter Ausscheidung von Wasser aus dem sauren oxalsauren resp. citraconsauren Azophenylamin, die dritte durch Erhitzen des Phenylcitramids mit Ammoniak bis 165° C.

$$\left.\begin{matrix}(C_4O_4) \\ [H(C_{12}H_3(NO_4))H_4N_2)]H\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}[H(C_4O_4)(C_{12}H_3(NO_4))H_2N_2)] \\ H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}.$$

Saures oxals. Azophenylamin. Nitrazophenyloxaminsäure.

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8) \\ (C_{12}H_5)_3 \\ H_3\end{matrix}\right\}N_3 + 2\dot{H} = \left.\begin{matrix}[H((C_{12}H_5O_8)(C_{12}H_5)_2HN_2)] \\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Triphenylcitryltriamid. Biphenylcitryl-Diamin-Amidinsäure. Phenylamin.

Diamidinsäuren.

Diese bemerkenswerthen Verbindungen sind erst jüngst durch P. Griess (s. dies. Journ. LXXIX, 208) entdeckt worden. Sie entsprechen 2 Molekülen Wasser und den Diammoniumoxydhydraten unter den Basen.

Wenn man unter der Bezeichnung „Benzoylen" und „Anisylen" 2 zweiatomige Radicale, $C_{14}H_4O_2$ und $C_{16}H_6O_4$, versteht, so lassen sich die in Rede stehenden Diamidinsäuren folgendermaassen formuliren:

Nitrylbibenzoylen-Diaminsäure $C_{28}H_{11}N_3O_8 = \left.\begin{matrix}[(N)(C_{14}H_4O_2)HN_2] \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4.$

Nitrylbianisylen-Diaminsäure $C_{32}H_{15}N_3O_{12} = \left.\begin{matrix}[(N)(C_{16}H_6O_4)_2HN_2] \\ H\end{matrix}\right\}O_4.$

Ihre Bildungsweise ist sehr interessant. Man erhält sie durch Einleiten von salpetriger Säure in die weingeistigen Lösungen der Benzamin- und Anisaminsäure. Der Stickstoff der salpetrigen Säure tritt in das neue System, welches nach Elimination von 3 At. Wasserstoff übrig bleibt, ein, und vereinigt durch sein dreiatomiges Substitutionsvermögen 2 Moleküle der ursprünglichen Verbindung:

$$2.\left(\left.\begin{matrix}(C_{14}H_4O_2)H_2N \\ H\end{matrix}\right\}O_2\right) + \dddot{N} = \left.\begin{matrix}[(N)(C_{14}H_4O_2)_2HN_2] \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 3\dot{H}.$$

Benzaminsäure. Nitrylbibenzoylen-Diaminsäure.

Triamidinsäuren sind bis jetzt noch nicht bekannt, aber man wird sie vielleicht aus den alkoholischen Lösun-

gen tertiärer Monamidinsäuren mittelst salpetriger Säure gewinnen können.

Darnach würde die Hippursäure eine dreibasige Säure von folgender Zusammensetzung geben:

$$\left.\begin{matrix}[(N)(C_4H_2O_2)_2(C_{14}H_5O_2)_3] \\ H_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

LVI.

Ueber die Darstellung des Fuchsins, einer neuen organischen Base des rothen Farbstoffs aus dem Anilin.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. t. L, p. 870 u. t. LI, p. 356.)

Im Jahre 1859 nahmen die Hrn. Renard *frères* und Frank, Fabrikanten zu Lyon, ein Patent auf die Darstellung und Anwendung einer neuen rothfärbenden Substanz, welche sie *Fuchsin*, *Anilinroth* nannten, Sie haben dasselbe dargestellt, indem sie verschiedene Metallverbindungen mit Anilin kochten. Solche sind z. B. $SnCl_2$, $HgCl$, Fe_2Cl_3, die Bromüre, Jodüre, Fluorüre dieser Metalle, die Sulfate, Nitrate, Chlorate etc. von Quecksilber, Silber, Eisenoxyd etc., kurz alle reducirenden Verbindungen der ersten Ordnung oder Sauerstoffsalze mit Basen, welche fähig sind, in niedrere Oxydationsstufen oder in den metallischen Zustand überzugehen.

Die Hrn. Renard stellen seit Anfang des Jahres 1858, zur Bereitung des Anilinvioletts und des Anilinroths das Anilin nach dem von mir beschriebenen Verfahren dar. (s. dies. Journ. LXII, 469).

Das zu nachstehenden Versuchen verwendete Fuchsin ist aus der Fabrik dieser Herren.

Da die Reaction, durch welche das Fuchsin entsteht, neu war, musste ich vor Allem folgende Fragen zu beantworten suchen:

1. Findet bei der Reaction ein Gewichtsverlust statt oder nicht?

2. Wird die Base der Metallverbindung reducirt oder nicht?

3. Wirkt die Säure des Salzes zur Bildung des Fuchsins mit?

Ad 1. Wägt man die Materialien vor und nach der Reaction, so findet man, dass die *Reaction ohne Gewichtsverlust* stattfindet.

Ad 2. *Die Base der Metallverbindung wird jedesmal reducirt.* In einer ausführlichen Abhandlung werde ich zeigen, dass nur Salze mit reductionsfähigen Basen die rothe Farbe mit Anilin hervorbringen.

Ad 3. *Die Säure der Metallverbindung wirkt bei der Entstehung des Fuchsins nicht direct mit.* Auch diess werde ich in der erwähnten Abhandlung durch zahlreiche Versuche beweisen.

Ich habe aus meinen Versuchen geschlossen: 1) dass nur die Salze mit reductionsfähigen Basen bis zu einem gewissen Punkte fähig sind, die rothe Farbe mit Anilin hervorzubringen, welcher Natur auch die Säure des Salzes sei, 2) dass sich die Säure des Salzes in dem rohen Product der Reaction unverändert wieder findet und folglich 3) dass das negative Element der Metallverbindungen der ersten oder der zweiten Ordnung nicht in die Zusammensetzung des Fuchsins eintreten kann, ausser etwa dem Sauerstoff der Base von Sauerstoffsalzen. In der That ist auch die Zusammensetzung des auf die verschiedenste Weise dargestellten Fuchsins immer dieselbe.

Reindarstellung des Fuchsins. Es ist mir gelungen, das Fuchsin rein darzustellen, Ich führe in meiner Abhandlung zwei Beispiele an, das eine für Ausziehung des Products, das bei Einwirkung des salpetersauren Quecksilberoxyduls entsteht, das zweite für das bei Einwirkung des Zinnchlorids entstehende Product.

Das reine Fuchsin ist eine organische Base, wenig löslich in Wasser; im wasserhaltigen Zustand ist sie dunkelroth und wird erhalten durch Fällung der alkoholischen Lösung mittelst Aether; in diesem Zustande erscheint es in nicht krystallinischen Blättchen von grünem Metallglanz. Es ist löslich mit rother Farbe in Wasser, Alkohol, Holzgeist und Aceton und giebt nicht krystallisirbare Salze, deren Lösungen im neutralen Zustand roth sind, bei Gegenwart von überschüssiger Säure dagegen gelb. Schweflige Säure entfärbt allmählich seine Lösung, die rothe Farbe erscheint aber wieder beim Concentriren in gelinder Wärme, es verhält sich in dieser Hinsicht also wie die Farbe der Rosenblätter.

Die Formel des Fuchsins ist entweder:

$$C_{24}H_{10}N_2O_2$$
$$\text{oder } C_{24}H_{12}N_2O_2.$$

Nach der einen wäre es isomer mit den Azoxybenzid, nach der andern mit dem noch unbekannten Oxyanilin.

Welche der beiden Formeln die richtige ist, muss die Untersuchnng der Verbindungen und der Umwandlungsproducte des Fuchsins zeigen. In gewissen Fällen geht seiner Bildung die einer weissen Verbindung voraus, welche in directer Beziehung steht zu der Reaction, durch welche das Fuchsin entsteht und es ist diese Verbindung ebenso ein Glied der Gleichung für diese Reaction, wie das Fuchsin ein Glied der Gleichung ist, durch welche die Bildung einer violettfärbenden Substanz und einer neuen organischen Base von gelber Farbe ausgedrückt wird.

Die rauchende Salpetersäure verändert das Anilin völlig, man sollte daher erwarten, dass die Salpetersäure bei höherer Temperatur nicht neben Anilin existiren könne. Ich habe jedoch gefunden, dass das salpetersaure Quecksilberoxydul bei 180° und selbst bei 190° seine ganze Säure an das Anilin abgiebt und daraus Nitrat bildet, während seine Base, indem sie einen Theil des Anilins oxydirt, Fuchsin und andere farbige Verbindungen erzeugt, und alles Quecksilber sich im metallischen Zustand ausscheidet.

Das salpetersaure Anilin, das leichter dargestellt werden kann als man bisher glaubte, löst sich in Anilin beim Erwärmen und krystallisirt in der Kälte wieder heraus. Man kann diese Lösung kochen ohne dass sich das Nitrat zersetzt. Ist aber das Anilin ganz abdestillirt, so tritt gegen 200° die Einwirkung auf das Nitrat selbst ein und es erzeugen sich mehrere Producte, unter welchen die rothe Base und die violette Verbindung ist. Diese Wirkung ist jedoch nur secundär vergleichbar mit derjenigen der Agentien, welche eigentlich das Fuchsin bilden.

Gasförmige salpetrige Säure regenerirt aus dem Anilin die Phenylsäure ebenso wie aus den Amidsäuren die entsprechenden Säuren; in Verbindung wirkt die salpetrige Säure jedoch nicht so; man kann z. B. Anilin mit gelbem salpetrigsauren Bleioxyd kochen, ohne dass es zersetzt wird.

Die Chromsäure ist eine Substanz, die energisch auf Anilin wirkt und doch kann man Anilin ohne Veränderung über einfach oder doppelt chromsaurem Kali abdestilliren. Die kräftige Einwirkung des übermangansauren Kalis auf das Anilin erklärt sich aus der speciellen Natur seiner Säure.

Die Arseniksäure wird von Anilin unter Bildung von Fuchsin reducirt, es darf diess nicht überraschen, denn diese Säure kann in gewissen Fällen die Rolle einer Base spielen. Tritt sie aber als Säure auf, so wird sie von Anilin so wenig reducirt, als die Salpetersäure; so kann man Anilin ohne Veränderung über saurem arsensauren Kali oder Bleioxyd destilliren. Verbindet man die Arsensäure mit der schwächsten der nicht reducirbaren Basen, mit Thonerde, so wird auffallenderweise die Arsensäure nicht reducirt vom Anilin unter den gleichen Umständen und es bildet sich folglich kein Fuchsin.

Ich habe arsensaures Anilin dargestellt (dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weissen Blättchen von der Formel $2C_{12}H_7N, AsO_5, 3HO$) und gefunden, dass sich dieses beim Erwärmen in Anilin löst. Kocht man es mit viel überschüssigem Anilin, so wird seine Säure nicht reducirt, die Lösung färbt sich nicht und es bildet sich selbst

bei 190° keine Spur Fuchsin. Das krystallisirte Arseniat schmilzt gegen 140°, färbt sich bei 160° und selbst bei 170° kaum und entwickelt bei 180° Anilin, bis der Rückstand wesentlich die Zusammensetzung des sauren arsensauren Anilins $C_{12}H_7N, AsO_5, 3HO$ hat; dieses Salz wird alsdann bei 190° oder 200° selbst zersetzt, giebt Wasser, arsenige Säure und eine Quantität Fuchsin, die im freien Zustand, oder repräsentirt durch die Producte seiner Zersetzung, proportional ist der Menge der entstandenen arsenigen Säure.

Man sieht also, dass eine oxydirend wirkende Säure in Verbindung mit der schwächsten nicht reducirbaren Base, der Thonerde, durch Anilin nicht reducirt wird, während eine nicht weniger oxydirend wirkende Säure, die Salpetersäure, verbunden mit der schwächsten der reducirbaren Basen und zugleich der beständigsten, dem Eisenoxyd, mit überschüssigen Anilin auf 180—190° erhitzt, reducirt wird unter Bildung vom salpetersaurem Anilin, Eisenoxydul und Fuchsin.

Die reducirbaren Basen, frei oder im wassserhaltigen Zustand, reagiren schwer auf Anilin; wenn man jedoch frisch gefälltes Quecksilberoxyd bei 180° während 30 Stunden mit überschüssigem Anilin digerirt, so tritt Reduction ein, und wenn man die Temperatur auf 190—200° steigert, so bildet sich eine braune Masse aus der kochendes Wasser Fuchsin auszieht. Silberoxydhydrat wird leichter reducirt.

Ich erhielt durch Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit wässrigen Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Anilin krystallinische Verbindungen. Sie sind farblos und unlöslich in Wasser, kocht man sie mit Anilin, so bildet sich Fuchsin und das Quecksilber scheidet sich im metallischen Zustand ab. Alle Bedingungen übrigens gleich würde das schwefelsaure und das salpetersaure Anilin ohne Wirkung sein.

Diese neuen Thatsachen zeigen einigermassen die relative Unabhängigkeit der Base und der Säure in den Salzen. Das Anilin zersetzt die Salze, auf welche es regelmässig wirkt, indem es die Base zuerst angreift und

nur durch eine secundäre Wirkung kann die Säure selbst zersetzt werden. Genau dasselbe findet statt bei der Wirkung der Säure, wo die Säure nur nach der Zersetzung der Base verändert wird.

Der Einfluss der Function eines Körpers zeigt sich bis zur Farbe seiner Verbindungen. Ich werde a. a. Orte diese Idee näher besprechen, für heute will ich sie nur auf das Fuchsin anwenden.

Das Fuchsin giebt mit farblosen Säuren Salze, welche alle roth oder gelb, je nach dem Zustand der Sättigung sind. Das salzsaure, schwefelsaure, salpeter-, oxal-, wein-, arsensaure, phosphorsaure, die Hydrate sind immer roth, wenn keine überschüssige Säure in der Lösung vorhanden ist. Wasserfreies Fuchsin ist in dünnen Blättern im durchfallenden Licht roth, im reflectirten Licht erscheint es grün. Im Zustand der Base ist es immer gefärbt. Spielt es die Rolle einer Säure so ist es farblos; behandelt man z. B. frisch gefälltes Fuchsinhydrat mit Ammoniak, Kali, Barytwasser, so erhält man farblose Lösungen, welche mit einer Säure gesättigt, in dem Augenblick rein roth werden, wo das Fuchsin frei wird und die Rolle einer Base annimmt. Das Fuchsin ist eine sehr schwache Säure, welche sich in kohlensauren Alkalien, wie die gelatinöse Kieselsäure löst; diese Lösungen sind gleichfalls farblos. Die Natur des Fuchsins erklärt bis zu einem gewissen Punkt seine Fähigkeit, die Rolle einer Säure spielen zu können.

Genauere Bestimmungen haben mir gezeigt, dass man seine Bildung durch Zinnchlorid durch die Gleichung veranschaulichen kann:

$$3C_{12}H_7N + 2SnCl_2 + HO = 2HCl, SnCl, C_{12}H_7N + C_{12}H_6NO.$$

aus welcher hervorgeht, dass die Formel $C_{12}H_6NO$ die richtigere ist. Das Fuchsin ist demnach *Oxyanilin*, oder doch damit isomer. Uebrigens sieht man leicht, dass die basische Natur abgeschwächt ist und die der Säure nahe hervortritt.

Das Fuchsin entsteht endlich auch durch Einwirkung des Jodoform, Kohlenstoffesquichlorür, Jod, Brom, Chlor und des Jodanilin auf Silberoxyd neben anderen zahlrei-

chen basischen oder färbenden Verbindungen, welche ich theilweise schon isolirt habe.*) Endlich habe ich noch gefunden, dass folgende Verbindungen aus Anilin Fuchsin erzeugen können:

1) Eine Verbindung von Zinnchlorid mit Anilin, die schon von Hofmann angegeben worden ist.

2) Eine krystallisirbare Verbindung von Zinnchlorid mit chlorwasserstoffsaurem Anilin.

3) Eine Verbindung von Anilin mit salpetersaurem Quecksilberoxydul.

4) Eine krystallinische Verbindung von salpetersaurem Anilin und salpetersaurem Quecksilberoxydul.

5) Eine Verbindung von Anilin und salpetersaurem Quecksilberoxyd.

6) Krystallinische Verbindungen von salpetersaurem Anilin und salpetersaurem Quecksilberoxyd.

7) Eine sehr schön krystallisirbare Verbindung von Anilin und salpetersaurem Silberoxyd.

8) Farblose Zersetzungsproducte, erhalten aus den meisten dieser Verbindungen.

Die folgenden Verbindungen:

9) Anilin und Chlorzink.

10) Zinnchlorür und salzsaures Anilin geben kein Fuchsin, wenn man sie bis 200° mit Anilin erhitzt.

In meiner erwähnten Abhandlung werde ich zeigen, dass die mit dem Anilin homologen Körper, Toluidin, Xylidin und Cumidin entsprechende Verbindungen geben.

---

*) Mit Jodoform entsteht eine Base, welche wahrscheinlich das Formyldiphenyldiamin ist, das Hofmann durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin erhalten hat.

LVII.
Ueber die Erzeugung der Fuchsinsäure aus Anilin.

Von

Persoz, de Luynes und Salvétat.

(Compt. rend. t. LI, p. 538.)

Mit der von Bechamp gegebenen Gleichung für die Entstehung des Fuchsins aus Anilin mittelst Zinnchlorid sind eine Menge von Thatsachen nicht vereinbar, unter andern die folgenden:

1. Die Fuchsinsäure, denn dieser Farbstoff ist eine wahre Säure, entsteht aus wasserfreiem Anilin und wasserfreiem Zinnchlorid ohne Mitwirkung des Aeq. HO, welches Bechamp in seiner Gleichung hat.

2. Es entsteht dabei kein Zinnchlorür. Um diess zu beweisen, genügt es, das rohe Product der Reaction in Alkohol zu lösen und mit einem grossen Ueberschuss von flüssigem Ammoniak zu behandeln, welches die überschüssige Säure wegnimmt und das Fuchsin löst, während unlösliches Zinnoxyd zurückbleibt. Wird dieses mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und in Salzsäure gelöst, so zeigt die von allem Farbstoff freie Lösung alle Eigenschaften der Zinnoxydsalze und wird besonders von Schwefelwasserstoff gelb gefällt.

3. Ferner giebt selbst schwefelsaures Zinnoxydul mit überschüssigem Anilin erhitzt, Fuchsinsäure mit allen ihren bekannten Eigenschaften. Das schwefelsaure Zinnoxydul zu diesem Versuche wurde dargestellt, durch Einwirkung von gleichen Aequivalenten von Salzsäure und Schwefelsäure auf Zinn und Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne, wobei es als weisses, sehr hygroskopisches Pulver zurückbleibt.

Bechamp sagt zur Begründung seiner Ansicht, dass sich bei Einwirkung der Arsensäure auf Anilin ein saures

Arseniat bildet und dass dieses Salz dann selbst bei 190—200° Wasser, arsenige Säure und eine Quantität freies oder durch die Producte seiner Zersetzung repräsentirtes Fuchsin liefert, die der Menge der entstandenen arsenigen Säure proportional sei.

Wir waren nicht so glücklich, diese Reduction nachweisen zu können und konnten kaum Spuren von arseniger Säure auffinden. Um die Oxydationsstufe des Arseniks nach der Bildung von Fuchsin nachzuweisen, haben wir uns zunächst reines Anilin dargestellt, da, wie Perkin gezeigt hat, das unter dem Namen Anilin im Handel vorkommende Product ein Gemisch von Anilin, Cumidin, Xylidin, Toluidin ist, die alle fähig sind, gefärbte Producte zu liefern.

Wir brachten in einen kleinen gläsernen Destillationsapparat, der mit Vorlage versehen war, eine gewisse Menge englisches Anilin, leiteten in dieses einen Strom von reinem und trocknen Chlorwasserstoffgas und erhitzten dabei bis zu dem Punkte, wo das durch die Säure entstandene Product sich verflüchtigte. Wenn ungefähr $\frac{3}{4}$ des Anilins in Form von chlorwasserstoffsaurem Salz auf diese Weise abdestillirt waren, blieb in der Retorte ein Product von grünlich gelber Farbe, das durchscheinend, klebrig war und zu seiner Verflüchtigung eine viel höhere Temperatur brauchte. Das flüchtigere salzsaure Anilin wurde mit Kalk destillirt, und gab eine ölige Flüssigkeit, die nach nochmaliger Destillation farblos war und gegen 100° siedete.

Dieses Product haben wir als Anilin betrachtet und davon 10 Grm. mit 12 Grm. reiner Arsensäure, die zuvor in 12 Grm. Wasser gelöst worden war, von der gewöhnlichen Temperatur bis 100, 120, 160 und 180° erhitzt; nach Verlauf von 7 Stunden war es in Fuchsin umgewandelt, bis auf 2 Grm. Anilin, die überdestillirten und der Wirkung der Arsensäure entgingen.

Der in der Retorte gebliebene Rückstand wurde mit lauwarmen Kalkwasser behandelt, worin sich alles Fuchsin löste, während ein Kalksalz zurückblieb, das durch

Harz und Spuren von Indisin (das von Perkin entdeckte Anilinviolett) gefärbt war, die durch Behandlung desselben mit Alkohol und Aether entfernt wurden. Will man das Kalksalz vor seiner Analyse auf vortheilhaftere Weise reinigen, so löst man es in schwacher Salzsäure, welche etwas Farbstoff zurücklässt, filtrirt und fällt mit Ammonik. Der eine oder andere dieser kalkhaltigen Niederschläge in Salzsäure gelöst, giebt mit Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit eine gelblich weisse Trübung, welche das Arsensulfid charakterisirt; hat man aber die salzsaure Lösung zuvor mit 3 oder 4 Vol. einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure behandelt, und durch Kochen den Ueberschuss derselben entfernt, so fällt durch Schwefelwasserstoff sogleich das Schwefelarsen AsS_3.

Nach diesen Thatsachen betrachten wir die Fuchsinsäure nicht als ein Oxydationsproduct.

Die Reaction, nach welcher es entsteht, ist nicht dieselbe, wie die, durch welche sich das Indisin bildet.

Was dieses letztere betrifft, so bemerken wir, dass seine Menge nur 4 p.C. vom Gewicht des angewendeten Anilins beträgt. Es könnte demnach sehr leicht sein, dass es nur ein accessorisches Product der Oxydation des käuflichen Anilins mittelst verschiedener Oxydationsmittel wäre.

In Beziehung auf vorstehende Mittheilungen erwähnt Köchlin (*Compt. rend. t. LI, p.* 599) in einem Briefe an die Pariser Academie, dass Hofmann der Entdecker des rothen Anilin ist, wie aus seiner Mittheilung *Compt. rend. t. XLVII, p.* 492 hervorgeht, (die im Auszug aus Phil. Mag. XVIII, 131 dies. Journ. LXXVII, 190 mitgetheilt ist), wo er die Wirkung des zweifach Chlorkohlenstoffs auf Anilin beschreibt.

Einige Monate später habe dann Verguin in Lyon diese rothe Farbe in der Färberei angewendet, indem er zu seiner Darstellung sich statt des Chlorkohlenstoffs eines

Chlorür des Zinns bediente. Er kam so auf das Verfahren, welches das Haus Renard *frères* benutzt.

LVIII.
Ueber Conservirung und Concentrirung des menschlichen Harns.

Von

Alexander Müller.

Im Nachfolgenden gebe ich die Resultate einiger Versuche, die ich in den vergangenen Jahren angestellt habe, über die Möglichkeit, den menschlichen Harn zu conserviren und dessen für die Landwirthschaft wichtigen Bestandtheile zu concentriren. Man versteht leicht, dass die Untersuchung, die in der Absicht begonnen wurde, einen Beitrag zur Lösung der Latrinfrage, die in grösseren dicht bevölkerten Städten täglich eine ernstere wird, zu geben. Ueber meine Auffassung derselben und meine Ansichten von deren Lösbarkeit gedenke ich mich an einer andern Stelle zu äussern und begnüge mich hier zu behaupten, dass der Harn der quantitativ und qualitativ wichtigste Bestandtheil der menschlichen Auswurfsstoffe, einer Benützung für die Landwirthschaft durchaus nicht die unübersteiglichen Hindernisse entgegensetzt, die man ziemlich allgemein als in der Natur der Sache liegend, angenommen hat.

A. Conservirung des Harns.

Die einfachste Conservirung aller organischen Stoffe überhaupt ist diejenige durch Kälte; in der Nähe des Gefrierpunktes verlieren die chemischen Veränderungen, welche wir als Gährung oder Selbstentmischung in einem Begriffe zusammenfassen, mehr oder weniger an Lebhaftig-

keit und hören vollständig auf, wenn durch Gefrierung des gährungsfähigen Gegenstandes die Beweglichkeit seiner Atome aufgehoben worden ist. Der Harn macht hiervon keine Ausnahme; obwohl die hauptsächlichste Veränderung desselben, wenigstens qualitativ bei der Gährung nur darin besteht, dass der Harnstoff Wasser chemisch bindet und aus Carbamid in kohlensaures Ammoniak übergeht, im Gegensatz zum Zucker, der durch Gährung unter Verlust eines Stoffes, der Kohlensäure, in Weingeist übergeführt wird — so findet diese Wasseraufnahme bei niederen Temperaturen doch nur äusserst langsam und in gefrorenem Harn vielleicht niemals statt.

Bei Versuchen, die ich vor 4 und 3 Jahren angestellt habe und weiterhin noch einmal versuchen werde, hielt sich *reiner* Harn (denn nur von solchen ist hier die Rede) während mehrer Monate bei wenigen Graden oberhalb und unterhalb des Gefrierpunktes vollkommen frisch, nicht blos nach Unversehrtheit des Harnstoffes, sondern auch nach Geruch. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur würde derselbe Harn, nach der allgemeinen Erfahrung zu schliessen, binnen wenigen Tagen durch die saure Gährung in die alkalische gerathen sein und würde keine Monate gebraucht haben, um seinen landwirthschaftlich kostbarsten Bestandtheil, das Ammoniak auszuhauchen. Es scheint in der Natur darauf Bedacht genommen, dass der für die Pflanzenproduction so wichtige Stickstoff*) während der

*) Bei dem nun ziemlich zu Ende gekämpften Streit über die Berechtigung der Stickstoffdüngung auch vom theoretischen Standpunkt aus mag es erlaubt sein, darauf hinzuweisen, dass die thierische Verdauungsthätigkeit die Atmosphäre keineswegs mit einer nennenswerthen Menge Ammoniak bereichert, sondern im Gegentheil den früher aus der Atmosphäre in den Nahrungsmitteln verdichteten Stickstoff in den Auswürfen concentrirt und verwahrt. Ob daraus der Stickstoff später durch Fäulniss in flüchtiges Ammoniak oder durch Verwesung in nicht flüchtige Salpetersäure verwandelt nur als solche oder überhaupt unverändert der Atmosphäre vorenthalten wird, beruht auf Zufälligkeiten. Im Gegensatz zum Kohlenstoff und Wasserstoff, welche vom thierischen Organismus als gasförmige Kohlensäure oder Wasserdampf der Atmosphäre als Vermittlerin zu neuer Pflanzenerzeugung zurückgegeben werden, sollte man für den

kalten Jahreszeit, wo kein Pflanzenwachsthum stattfand, durch Abdunstung nicht verloren gehe für das Land, welches durch seine landwirthschaftlichen Erzeugnisse zur Bildung des Harnstoffs beigetragen hat, die Natur scheint vielmehr während des Winters Material zu neuen Pflanzenleben zu sammeln. Es beruht auf den Menschen, die Natur hierin zu unterstützen oder ihr entgegen zu arbeiten.

Von der Conservirung des Harns in der Kälte kann die Praxis nur während des Winters Nutzen haben. Noch weniger Gelegenheit dürfte sich bieten, den Harn durch Wärme vor Fäulniss zu bewahren. Betrachte man es demnach als eine wissenschaftlich interessante Thatsache, dass die Fäulniss des Harns nur über der Temperatur, durch welche Eiweiss coagulirt wird, gehemmt und abgebrochen wird. Die Temperatur des kochenden Wassers dagegen wirkt selbst vermittelnd auf Wasseraufnahme durch den Harnstoff. Unter den chemischen Mitteln zur Harnconservation nenne ich zuerst den *Aetzkalk*. Versuche hierüber sind vorzüglich von Payen ausgeführt worden; er hat gelehrt, dass Aetzkalk die Fäulniss des Harns verhindert, aber leider verwandelt er sich zu schnell in kohlensauren Kalk und verliert damit seine Wirkung. Für Conservirung des Harns in Städten kann er darum kaum in ausgedehnteren Gebrauch kommen, wohl aber auf dem Lande, wo er bei etwaiger Kalkarmuth des Ackerbodens im ungelöschten Zustande sogar zur mechanischen Aufsaugung des Harnes dienen kann. 100 Pfd. gebrannter Kalk können ungefähr 25 Pfd. Wasser verflüchtigen und mit 50 Pfd. Wasser theils chemisch, theils mechanisch zu einem ziemlich trocknen Pulver sich vereinigen, so dass im ganzen ungefähr 75 Pfd. flüssiges Wasser verschwinden oder 85 Pfd. Harn aufgetrocknet werden. Die Löschung muss natürlich so geführt werden, dass theils keine zu

---

Stickstoff vielmehr die Tendenz der Natur erkennen, denselben dort zu sammeln und zu benutzen, wo ein intensives Thierleben oder in dicht bewohnten Ländern eine gesteigerte Erzeugung von pflanzlichen Nährstoffen verlangt.

hohe Temperatur entsteht, theils der Wasserdampf leicht abziehen kann.

Die Wirkung des Kalkes, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns, in dem er gelöst ist, zur Salpeterbildung geneigt zu machen, ist mir mehr als zweifelhaft, ich möchte beinahe glauben, dass der beobachtete Salpetergehalt eines mit Kalk verwahrten Harns nichts mit dem zugesetzten Kalk zu schaffen hat, sondern aus dem Salpetergehalt des genossenen Trinkwassers zu erklären ist.

Die abgehandelten Methoden der Harnconservirung durch niedere Temperatur und Kalk, sind gleichfalls anwendbar für den Harn der Hausthiere. Der Harn der Pflanzenfresser wird durch Kalk schwer gegen Gährung geschützt, weil dadurch Aetzkali entsteht. Die folgenden Methoden sind dagegen weniger vortheilhaft für die Verwahrung des Harn der Pflanzenfresser, weil man durch sie die Conservirung des Harnstoffs und der Hippursäure durch Umwandlung des kohlensauren Alkali in weniger werthvolle Salze erkaufen müsste.

Wir sprechen zuerst vom *Gyps*, der von vielen Seiten als das vortrefflichste Mittel gegen die Verluste der Harngährung gerühmt wird. Als Vorbeugungsmittel der Gährung kann er kaum in Frage kommen, denn ich habe Harn mit Gyps ebenso schnell vergähren sehen als ohne Gyps. Nicht viel besser steht es mit seiner Fähigkeit das kostbarste Gährungsproduct, das kohlensaure Ammoniak vor Verflüchtigung zu schützen. Für diesen Zweck müsste man theils Rührapparate anwenden, welche den sich absetzenden und der Reaction entziehenden Gyps fortwährend wieder aufschlämmen, theils bedarf man grosser Quantitäten Gyps, 5 p.C. des Harns von 1 p.C. Ammoniak, wenn das kohlensaure Ammoniak völlig in schwefelsaures Salz verwandelt werden soll. Das Rühren ist wohl überall eine theure Arbeit und die nöthige Quantität Gyps dürfte nur in den ziemlich seltenen Gypsgegenden billig genug zu beschaffen sein. Dazu kommt, dass bei einer folgenden Auftrocknung des gegypsten Harnes leicht eine Umkehrung der angestrebten Reaction eintritt.

Als Surrogate für Gyps sind starke Mineralsäuren und saure Metallsalze empfohlen werden; sie verdienen, wie sogleich ersehen werden, einen besseren Namen als den der Surogate.

Unter den *Säuren* sind es vorwaltend englische Schwefelsäure und Salzsäure, deren billige Preise eine Anwendung für Düngerfabrikation gestatten. Man schreibt vor, diese Säuren dem faulenden Harn zuzusetzen, in dem Grade, dass das allmählich gebildete kohlensaure Ammoniak zersetzt wird; wenn bei erneutem Säurezusatz kein Aufbrausen mehr erfolgt oder blaues Lakmuspapier dauernd geröthet wird, ist dem Harn hinreichend Säure zugemischt worden. Die Methode führt unläugbar sicher zum Ziele, allein billiger, weil mit bedeutend weniger Säure, erreicht man die Conservirung des Stickstoffs im Harn durch ein Ansäuern des Harns *vor* eintretender Gährung. Für das Experiment, das ich zur Aufhellung dieses Punktes einleitete, benutzte ich Salpetersäure, indem ich vermuthete, dass dieselbe am besten den Harnstoff, vorzüglich bei der beabsichtigten freiwilligen Verdunstung des Harns durch atmosphärische Wärme, werde schützen können, weil sie mit ihm eine ziemlich beständige und schwer lösliche Verbindung eingeht. Der mit etwa $\frac{1}{2}$ p.C. Salpetersäure versetzte Harn verwandelte sich in der Zeit von Mitte Mai bis Mitte August (1857) unter dem Einfluss der Sommerwärme in einen braunen mit reichlichen Krystallen angefüllten Syrup, zusammen nahezu 5 p.C. des Harns. Unter den Krystallen (1 p.C.) fand sich jedoch nicht die erwartete Verbindung des salpetersauren Harnstoffes, sondern sie enthielten die Natronverbindungen der Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure, gemengt mit Harnsäure und Harnstoffkrystallen; der Syrup*) (4 p.C.) war eine gesättigte saure Lösung genannter Stoffe in Wasser, welche auf Zusatz von englischer Schwefelsäure eine starke Fäl-

*) Der Syrup besass das specifische Gewicht von 1,371 und enthielt in 100 Th. 26,1 Th. Wasser,
57,6 Th. organische Substanz mit 1,12 Th. Ammoniak
16,3 Th. Mineralsalze.

lung von salpetersaurem Harnstoff gab. Die unbedeutende Menge des gebildeten Ammoniaks war vielleicht von dem Proteïngehalt des Harns bedingt; das Ammoniak roch stark nach Trimethylamin und in der That wies Dessaignes später diese Basis in gefaultem Harn nach.

Vom landwirthschaftlichen Standpunkt aus muss die Conservation des fraglichen Harns eine vollkommene genannt werden.

Dass die conservirende Kraft der Salpetersäure nicht eine specifische ist, sondern ihr als starker Mineralsäure zukommt, haben mich anderweitige Versuche mit Salz- und Schwefelsäure gelehrt. Ueber die Quantität lässt sich im Allgemeinen nur sagen, das *ein* Procent Schwefelsäurehydrat oder die äquivalente Menge einer andern starken Säure wohl unter allen Umständen die Gährung des Harns verhindern wird; jedenfalls wirkt $\frac{1}{4}$ p.C. Säure der Zersetzung des Harnstoffes kräftig entgegen, aber ob auf eine Woche oder einen Monat, hängt ebensoviel von der Zusammensetzung des Harns als von örtlichen Bedingungen ab.

In ähnlicher Weise als die Säuren können lösliche *Mineralsalze* mit starken Säuren angewendet werden; was ihnen an Acidität abgeht, wird meist mehr als ersetzt, durch die Wirkung des Metalloxyds auf die Ferment bildenden Stoffe des Harns. Es kann dann auch in diesem Fall mit einem geringen Zusatz zu frischem Harn erreicht werden, was nach abgelaufener Gährung nur mit einem bedeutenden Aufwand möglich ist. So z. B. bedarf es von dem Salz, welches für fraglichen Zweck wegen des niedrigen Preises sich als vortheilhaftest erweist, dem gewöhnlichen Eisenvitriol, zur Bindung eines Pfundes Stickstoff die zehnfache Menge und demnach 10 p.C. für verfaulten Harn von 1 p.C. Stickstoff, während derselbe Harn im frischen Zustand bereits durch $\frac{1}{2}$ p.C. auf längere Zeit conservirt wird. In einer Versuchsreihe, wo eine Abtheilung Harn mit $\frac{1}{8}$ p.C. Eisenvitriol, eine zweite mit $\frac{1}{2}$ p.C., dritte mit 1 p.C., vierte mit $2\frac{1}{2}$ p.C. und fünfte mit 5 p.C. Vitriol versetzt wurde, zeigten die bei gewöhnlicher Zimmer-

temperatur in offnen Flaschen verwahrten Proben folgendes Verhalten:

In allen bildete sich ein dunkel schmutziggrüner Niederschlag, die Flüssigkeit wurde klar und lichtgelb. Nr. 1 zeigte beginnende Zersetzung nach etwa einem Monat, Nr. 2 nach 1½ Monat, Nr. 3 nach 2½ Monat, Nr. 4 nach 1½ Jahren (enthielt noch bedeutende Mengen Harnstoff) und Nr. 5 ist heut nach 1¾ Jahren noch vollkommen frisch mit dem eigenthümlichen Fleischbrühgeruch ebengelassenen Harns.

Eine Wiederholung der Versuche mit anderem Harn wird möglicher Weise etwas andere Resultate geben, bezüglich der Dauer der Conservation, ohne doch wesentliche Verschiedenheit zu zeigen.

Statt reinen Eisenvitriols wird man, je nach den Marktverhältnissen, an manchen Stellen der Mutterlauge von Vitriolwerken, welche neben Vitriol vorzüglich Sulfate des Eisenoxyds und der Thonerde, neben denen des Mangans, Zink u. s, w enthält; oder ähnlichen Mutterlaugen von Alaunwerken oder von Cementkupferbereitung oder wahrscheinlich auch des rohen Zinkvitriols sich bedienen können*) Betreffs des letzteren muss ich jedoch bemerken, dass ich dessen Harnconservirungskraft nicht geprüft habe.

Dasselbe gilt für die verschiedenen Chlorverbindungen der vorgenannten Schwermetalle, die wohl auch mitunter billig und reichlich genug, z. B. von Papierfabriken das Manganchlorür, zu erlangen sind.

Wo es sich um Harnconservirung aus sanitären Gründen handelt, können vorgenannte Zusätze ohne Vorbehalt empfohlen werden; nicht so ganz ohne Einschränkung gilt das dagegen für den Fall der Düngergewinnung wegen Bildung unlöslichen Phosphate.

---

*) Im Norden von Schweden bilden sich auf manchen Mooren während des Sommers massenhafte Auswitterungen, welche vorzüglich aus den Sulfaten des Eisenoxyds und Oxyduls, der Thonerde und des Mangans bestehen; sie sind für unsern Zweck sehr geeignet.

Obwohl die bekannten Experimente Thenard's die Zersetzbarkeit des sonst so schwer löslichen phosphorsauren Eisenoxyds durch eine kohlensäurehaltige Lösung von kieselsaurem Kalk qualitativ bewiesen hatten und ein gleiches Verhalten des Thonerdephosphats vermuthen lassen, so sind doch die quantitativen Verhältnisse der Zersetzung noch nicht befriedigend aufgeklärt;*) bei einer derartigen Untersuchung wäre auch die Berücksichtigung der Frage wünschenswerth, welchen Einfluss die Bildung der Monoxydphosphate obiger anderer Metalle auf die Zugänglichkeit der Phosphorsäure für die Pflanzen ausübt? Es ist inzwischen nicht zweifelhaft, dass die Phosphorsäure des Harns durch Vereinigung mit Schwermetalloxyden weniger verdaulich für die Pflanzen wird, aber nichts destoweniger dürfte dieser Nachtheil der fraglichen Harnconservirungsart bedeutend durch andere Vortheile überwogen werden.

Eine Vergiftung der Pflanzen durch vitriolisirten Harn wird nur bei reichlicher Anwendung des Zinksalzes zu fürchten sein; dass jedoch auch bei Anwendung der übrigen Salze eine nach dem Gehalt des Harns an Harnstoff und Säure oder Metallsalz, sowie nach der zu düngenden Pflanzenart bemessene Verdünnung mit Wasser oder Beschränkung des jemaligen Quantums beobachtet werden muss, bedarf hier keiner weiteren Ausführung.

Im Reich der organischen Stoffe kenne ich nichts, was mit Vortheil zur Conservirung des Harns tauglich wäre, nicht einmal die Benutzung des Steinkohlentheers oder des daraus Abgeschiedenen kann ich gerechtfertigt

---

*) Für eine gewisse Lebhaftigkeit der Thenard'schen Reaction in der Natur spricht der Umstand, dass der Phosphorsäuregehalt der guten Ackererden in keinem Verhältniss zum Reichthum an Eisenoxyd und Thonerde steht und dass nur in sauren Mooren, in denen man die Existenz einer Lösung von kieselsaurem Kalk zu bezweifeln hat, eine grössere Menge phosphorsauren Eisenoxyds sich ansammeln kann. Es könnte diess für die Landwirthschaft ein Fingerzeig sein, den Phosphorsäuregehalt der Raseneisenerze durch Anwendung von kieselsaurem Kalk (Hohofenschlacken) nutzbar zu machen.

finden. In verschlossenen Gefässen mag durch sie die Fäulniss vielleicht auf einige Dauer aufgehalten werden; in offenen Gefässen ist es nach meiner Erfahrung nicht der Fall. Ich gehe darum über zur Frage von der

B. Concentrirung des Harns.

Der menschliche Harn enthält wenigstens 19 Zwanzigstel seines Gewichts Wasser; das ist ein Ballast, der schon bei mässiger Verfrachtung die landwirthschaftliche Benutzung des für sich so werthvollen letzten Zwanzigstels zur Unmöglichkeit macht. So lange nicht das bestehende Missverhältniss zwischen Werth des Harns und dessen Transportkosten gehoben ist, kann der Landmann nicht auf Benutzung des Harns grösserer Städte rechnen. Man hat die Frage auf der einen Seite durch Verbesserung der Transportmittel zu lösen gesucht und in der That bedarf es für manche Stellen nur einer Röhrenleitung, um den Harn von dem Orte der Production auf den der Consumtion zu führen; anderweitig hat man den Mangel an natürlichem Gefälle durch Pumpwerke zu ersetzen vorgeschlagen. Aber muthmasslich wird die Mechanik allein kaum die Schwierigkeiten besiegen; es wird die Frage auch von einer andern Seite, von der Chemie, in Angriff genommen werden müssen. Ihre Aufgabe ist es, die Mittel anzugeben, durch welche am Productionsort die für den Landbau werthvollsten Bestandtheile des Harns von den minder werthvollen und gleichgültigen zu scheiden sind, die rechnende Praxis hat dann aus diesen Mitteln das zu wählen, was je nach der Oertlichkeit das billigste oder sonst zweckmässigste ist. Vom Standpunkt der öffentlichen Gesundheitspflege kommt eine Concentrirung des Harns nur in so weit in Betracht, als derselbe eine gesuchte Handelswaare, statt einer schwer zu beseitigenden Quelle widriger Fäulnissproducte werden kann.

Wie für die Conservirung, so ist auch für die Concentrirung das einfachste Mittel die *Kälte.*

Nachdem ich vor 4 Jahren mit Marino's Closett*) bekannt geworden war, schien mir eine Concentration des Harns für Stockholms Verhältnisse am leichtesten durch theilweises Gefrieren desselben ausführbar.

Man weiss, dass unvollständig gesättigte Salzlösungen nicht als ein Ganzes gefrieren, sondern dass bei allmählicher Abkühlung zuerst der Ueberschuss des lösenden Wassers erstarrt. Wer die Erfahrung nicht selbst gemacht hat, hat wenigstens durch Berichte über arktische Seeexpeditionen gehört, dass alle die gewaltigen Eismassen in dem salzigen Eismeer aus süssem, beinahe reinem Wasser im festen Zustande bestehen. Durch Aufthauen gewinnt man gutes Trinkwasser. Auf der andern Seite wird in demselben Verhältniss die Salzlösung bis zur Sättigung concentrirt, worauf das Kochsalz und das Wasser erstarrt, jedes für sich.

Dieses Verhalten ist nicht den Wasserlösungen eigenthümlich, sondern ist ein allgemeines chemisches Gesetz. Für alle Körper, die die flüssige Form annehmen können, sei es in Folge höherer Temperatur (Schmelzung), oder in Verbindung mit einer Flüssigkeit (Lösung), wobei das letztere, so zu sagen, einen Theil seiner eigenen Schmelzwärme an den gelösten Körper abtritt, giebt es einen nach der Wärme und der Quantität des Lösungsmittels bestimmten Erstarrungspunkt; gemischte Substanzen sondern sich, wenn sonst chemische Indifferenz unter ihnen stattfindet, während des Erstarrens um so vollständiger, je grössere Ungleichheit in deren spezifischer festen Form herrscht,

---

*) Marino's Closett beabsichtigt eine vollkommene Scheidung der menschlichen Excremente und hat in dieser Beziehung viele Vorfahren gehabt; es unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass es die Abscheidung des Harns von den Fäces im Moment der Entleerung bewirkt, *ohne die geringste vorläufige Mischung.* Ich erkenne in diesem Princip die einzige Möglichkeit, das Interesse volksreicher Städte, sich der gesundheitsgefährlichen Excremente zu entledigen, mit dem Interesse der landwirthschaftlichen Bevölkerung, das kostbare Material für Erzeugung neuer Nahrungsstoffe, in für Producenten nnd Consumenten erspriesslicher Weise zu vereinigen. Etwas Näheres über das Marino'sche Closett ein ander Mal.

so dass Substanzen mit ungleichen Krystallformen vollständig durch das Uebergehen in feste Form (Krystallisation genannt) getrennt werden können.

Dasselbe Verhältniss findet statt, bei Lösungen von krystallisirbaren Stoffen in dem ausgezeichnet leicht krystallisirenden Wasser. Je nach der Natur der gelösten Substanzen kann man zuerst entweder das Wasser oder den gelösten Körper auskrystallisiren lassen, oder beide gleichzeitig, und liest dann die eine Sorte von der andern aus.

Die Operation wird bedeutend dadurch erleichtert, dass die Krystalle des Wassers als der leichtere Körper sich gewöhnlich auf der Oberfläche der Lösung absetzen, während der gelöste Körper meistens schwerer als das Wasser ist und desshalb sich am Boden ablagert.

Bei Anwendung des eben Angeführten auf den Harn, haben wir es mit einer Lösung zu thun, die weit davon entfernt ist, gesättigt zu sein, wenigstens was den Harnstoff und das phosphorsaure Natron betrifft. Man kann hier voraussehen, dass eine grosse Menge Wasser bei hinreichend niederer Temperatur auskrystallisirt oder, mit dem täglichen Sprachgebrauch gesagt, friert, ohne wesentliche Mengen von dem Gelösten zurückzuhalten.

Leider aber sind im ersten Jahr meine Erwartungen bezüglich der Winterkälte in Stockholm nicht in Erfüllung gegangen.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt:

Eine Tonne wurde in eine Kiste so eingesenkt, dass erstere auf einer 10—12 Zoll dicken Heuunterlage zu stehen kam; nachdem sie auch mit Heu umgeben war, füllte man sie mit Harn und überliess sie auf dem freien Hof der Winterkälte, die bei dieserEinrichtung nur auf die Oberfläche wirken und kein Grundeis erzeugen konnte.

Ein vom obern Rand der Tonne etwas abstehendes Dach hielt den Schnee ab, ohne die Kälte auszuschliessen. Der Versuch begann Anfang Januar. Erst Mitte Februar trat Frost ein und erzeugte Eis im Harn; es bestand in dünnen breiten Krystallblättern. Man nahm es aus dem Fass, liess es abtropfen, und bestimmte dessen Gehalt an

Trockensubstanz. Sie betrug 0,35 p.C.; wogegen der rückständige Harn 4,61 p.C. hielt.

Mitte März wurde eine zweite Portion Eis abgehoben; es enthielt 0,5 p.C. Trockensubstanz; ein Paar Tage danach gewann man eine dritte Portion Eis mit 0,85 p.C. Trockensubstanz.

Da nun bei der weit vorgeschrittenen Jahreszeit keine hinreichende Kälte mehr zu erwarten stand, so wurde das Gefrierenlassen in kleinerem Maasstab mit künstlicher Abkühlung bis zu 12° unter Null fortgesetzt. Bei dieser Temperatur erhielt man eine Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Farbe hellgelbbraun, schwach urinöser Geruch, Reaction deutlich sauer, das spec. Gew. gleich 1,07.

Gehalt an Trockensubstanz 16,30 p.C. incl. 5,65 p.C. mineralischer Bestandtheile.

Versetzt mit starker Salpetersäure erstarrte die ganze Flüssigkeit durch ausgefällten salpetersauren Harnstoff, woraus der organische Theil der Trockensubstanz vorwaltend bestand. Die Asche enthielt hauptsächlich phosphorsaures Natron mit Chlornatrium. Der phosphorsaure Kalk hatte sich schon beinahe vollständig in der Tonne abgesetzt; ebenso die Harnsäure.

Die Quantität der festen Harnbestandtheile, welche dem Eise folgten, ist bei diesem Versuch nicht bestimmt worden, weil es bei Frostmischungen, wenn sie nicht in grössern Mengen zur Anwendung kommen, schwer ist, das Wasser langsam genug so erstarren zu lassen, dass nicht auf mechanische Weise die concentrirte Flüssigkeit mehr oder weniger vom Eis eingeschlossen und zurückgehalten wird.

Diese Frage kann mit geringerer Beschwerde und geringeren Kosten bei natürlicher Kälte gelöst werden. Der Zweck war hier nur zu wissen, welche Concentration bei gewöhnlicher Wintertemperatur stattfinden kann.

Das Resultat scheint genügend die Möglichkeit zu beweisen, den Harn in Wintern von nicht ungewöhnlicher Milde hinreichend zu concentriren; denn, wenn der Harn schon bei — 12° ungefähr den dritten Theil des Werthes vom

Peruguano erreicht, so kann die Concentration bei strengerer Kälte noch weiter getrieben oder in kürzerer Zeit bewerkstelligt werden, und selbst bei geringerer Kälte kann die Methode Vortheil gewähren.

Die beste Benutzung der Kälte dürfte die sein, den Harn über eine Art Gradirwerk oder eine geneigte Ebene rinnen zu lassen; das Aräometer zeigt dann leicht, wie stark der Harnzufluss bei einer gegebenen Temperatur sein darf, um den Urin ganz nach Wunsch zu concentriren. Die einfachste Anstalt dagegen ist die, den Harn dem Froste in Behältern auszusetzen, die vor Regen oder, so lange sich keine Eisdecke vorfindet, auch vor Schnee geschützt sind und von denen das Eis mitunter abgenommen wird. Dieses letztere mag man auf angrenzende Wiesen bringen oder sonst beseitigen, aber immer erst nach vollständigem Abtropfen, denn je vollständiger die adhärirende Flüssigkeit absickern kann, desto mehr geht das Eis in chemisch reines, also nicht düngendes Wasser über.

Man sieht leicht ein, dass die besprochene Methode nur an Orten mit kalten und beständigen Wintern zu einer regelmässigen oder grösseren Düngerfabrication sich eignet; doch besitzt sie wohl auch im milderen Klima für den einzelnen Landwirth in kleinen Städten oder auf dem Lande einigen Werth, denn es ist, wenn der Harn überhaupt benutzt werden soll, doch ein Unterschied, ob 1000 Centner Harn mit oder ohne 750 Centner Wasser, die man als Eis zurücklassen kann, auf's Feld zu fahren sind. Die Methode sollte im nördlichen Europa von den Landwirthen versucht werden.

Ich gehe zu einer weniger unsichern Concentrirungsmethode über, welche sich auf *Abdunstung des Harns bei Sommertemperatur* gründet.

Durch Sonnenwärme.

Einer derartigen Concentrirung muss die Conservirung des Harns durch Zusatz einer starken Säure oder eines passenden Metallsalzes vorausgehen. Je grösser dann das Sättigungsvermögen der Luft mit Wasserdampf (hohe

Temperatur vereinigt mit trockner Beschaffenheit) und je grösser die Berührungsoberfläche des Harns für die Luft ist, desto schneller wird der Zweck erreicht.

Bei dem Seite 456 besprochenen Versuche hatte der Harn durch die freiwillige Verdunstung über 19 Zwanzigstel des ursprünglichen Gewichts verloren.

Die über dem krystallinischen Bodensatz stehende syrupdicke Lösung, gesättigte Harnstofflösung, enthielt weniger Wasser, als manche käufliche, sogenannte concentrirte Düngungsmittel (zuweilen mehr als 30 p.C.) und nicht mehr als Peruguano aus feuchten Niederlagen (mit 26—27 p.C.). So concentrirter Urin mag vielleicht den doppelten Werth des Peruguanos besitzen und verdient mit mehr Recht den Namen *Urat*, als die mit dieser Etiquette bislang versehenen Düngemittel, welche die werthvollen Bestandtheile des Harns oft nur in Spuren enthalten.

Trotz der günstigen Resultate des eben mitgetheilten Experimentes muss dennoch die Methode als eine solche bezeichnet werden, welche nur für einzelne Landwirthe und kleinere Gemeinden sich eignet, für grosse Städte erfordert sie allzugrosse Reservoire und Verdunstungsapparate und wenn die Fäulniss auch nicht über ein Minimum hinaus geht, doch einen unangenehmen Geruch verbreitet, der wohl auf dem Lande erträglich ist aber eine schlimme Zugabe zu den anderen Düften dicht bewohnter Stadttheile. Sollte dagegen die Concentration weiter vor die Thore verlegt werden, so wird das Unternehmen unrentabel wegen des verlängerten Transportes. Ich empfehle desshalb die Methode hauptsächlich den Landbewohnern, welche den Zweck durch einfache Anlegung flacher und mit Dach versehener Reservoire erreichen können. Der Verlust an Düngestoff während der Concentration ist so gut wie Null.

Durch Destillation.

An solchen Orten, wo grosse Mengen Harn in möglichst kurzer Zeit zu transportablem und leichthandlichem

Düngemittel zu verwandeln sind, kommt man wohl kaum mit der einfachen Sonnenwärme aus, sondern wird der künstlichen Wärme sich bedienen müssen. Also wieder das alte Verfahren, den Urin in Kesseln abzudampfen? Nein, über diese Methode ist als eine zu theuere und unrationelle der Stab gebrochen.

Nirgends dürfte man so billiges Brennmaterial finden, dass nicht dessen Bedarf für Abdunstung von 95 Pfd. Wasser mehrfach den Werth von 5 Pfd. Urat überstiege; nicht einmal das Abdunsten des Harns bis zu 20 p.C. Rückstand kann sich lohnen, selbst wenn es glücken sollte, den mit der Abdunstung von Harnstoff- oder Ammoniaklösungen, selbst bei Gegenwart von Säuren, verbundenen Verlust von Ammoniak, zu vermeiden.

Anstatt dieser wenig lohnenden Methode erlaube ich zwei andere vorzuschlagen, die, wie ich hoffe, zweckmässiger sind.

Beide haben zum Zweck die werthvollsten Bestandtheile des Harns, Phosphorsäure und Stickstoff durch *Fällung* und durch *Verdampfung* von vielleicht nur 10 p.C. Wasser abzuscheiden, während man 90 p.C. als extrahirt und werthlose Lösung von Kochsalz u. s. w. fortrinnen lassen kann. Die Methoden beabsichtigen das Gegentheil der gewöhnlichen Abdunstung.

Mit der *Phosphorsäure* hat man leichtes Spiel. Diese geht mit Kalk eine in Wasser unlösliche Verbindung, basisch phosphorsauren Kalk (Knochenerde) ein. Diese kann zwar aus dem frischen säuerlichen Harn nicht vollständig durch kaustischen Kalk oder neutrale Kalksalze (Gyps, Chlorcalcium etc.) ausgeschieden werden, ein Theil verbleibt in Lösung — wohl der durch letztere mit geringem Zusatz von ersterem. Nach einer kurzen Digestion hat man die Phosphorsäure im Bodensatz und kann den überstehenden Harn abzapfen.

Misslicher gestaltet sich die Extraction des Stickstoffs, doch bietet sich hier eine Möglichkeit in der Leichtigkeit, mit welcher Harnstoff in kohlensaures Ammoniak verwandelt wird. Gelingt es nur dieses abzuscheiden, so kann man gern die geringe Menge der übrigen organischen Verbindungen verloren geben.

Die fragliche Umsetzung des Harnstoffs ist auf zweierlei Weise möglich, durch *hohe Temperatur* oder durch *Gährung*.

Schon beim Siedepunkte des Wassers beginnt die Zersetzung des Harnstoffs, doch ist sie dabei unbedeutend. In höherer Temperatur wird sie lebhafter und bei 240° ist sie, nach Bunsen, so vollständig, dass die gebildete Kohlensäurequantität genauer die Menge des Harnstoffs angiebt, als es durch irgend eine der übrigen analytischen Methoden geschieht. Je weniger jene hohe Temperatur erreicht wird, um so langsamer verläuft die Umsetzung, doch würde man in der Praxis gerne die geringere Pression mit einem grösseren Zeitaufwand bezahlen.

Die Methode empfiehlt sich durch Reinlichkeit; der ganz frische Harn kann, ohne Entwicklung übler Gerüche in wenig Stunden in eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak verwandelt, dann dieses in noch kürzerer Zeit abdestillirt und durch Schwefelsäure fixirt werden, auf dieselbe Weise, wie man jetzt durch Destillation aus dem Gaswasser das Ammoniak als schwefelsaures Ammoniak gewinnt. Doch darf man nicht die Gefährlichkeit der Methode übersehen; weil sie kaum bei niedrigerer Temperatur als 150° mit Vortheil ausführbar ist, so müssen die anzuwendenden Dampfkessel wenigstens unter 5 Atmosphären Druck arbeiten, sicher eine ganz bedenkliche Spannung für Flüssigkeiten, die, wie es der Harn wahrscheinlich thut, Kesselstein absetzen.

Kaustischer Kalk erleichtert wohl die Verwandlung des Harnstoffes, aber vermehrt die Gefahr der Kesselsteinbildung; ist also nicht von grossem Nutzen.

In Betracht dessen habe ich die *Gährung* des Urins näher studirt, um zu erfahren, ob nicht dieselbe unter Umständen einen gleich schnellen Verlauf als die Weingährung nehmen kann?

Seit lange weiss man, dass menschlicher Harn nach kürzerer oder längerer Zeit einer Zersetzung unterliegt, die sich durch den Geruch nach kohlensaurem Ammoniak und andern organischen Riechstoffen unangenehm bemerkbar macht. Erst in neuerer Zeit hat man

die einzelnen Erscheinungen näher beobachtet, dass nämlich die schwach saure Reaction des bei mässiger Wärme (10—12⁰) und in reinen Gefässen aufbewahrten frischen Harnes während einiger Tage erst zu — dann wieder abnimmt und allmählich einer immer stärkeren alkalischen Reaction Platz macht, bis sämmtlicher Harnstoff in kohlensaures Ammoniak verwandelt ist.

Ich übergehe die mit eintretenden Erscheinungen verschiedener Fällungen aus dem sauren alkalischen Harn und die Farbenänderungen, das Trübwerden u. s. w., sie sind ohne Bedeutung für unsere Frage.

Die erste Veränderung des Harns nennt man die saure Gährung, die darauf folgende die alkalische oder gemäss des Sprachgebrauchs Fäulniss.

Während der sauren Gährung entstehen Milch- und Essigsäure; während der alkalischen kohlensaures Ammoniak; in der Wirklichkeit scheinen beide Arten der Gährung gleichzeitig neben einander zu verlaufen, nur mit dem Unterschied, dass die saure Gährung im ersten, die alkalische im letzten Stadium überwiegt.

Die letztere kann auf mehrfache Weise abgeändert und beschleunigt werden. Der Franzose Jacquemart hat diesem Gegenstand grosse Aufmerksamkeit gewidmet; er mischte frischen Harn mit gefaultem, mit Bodensatz von Harn und mit gewöhnlicher Bäckerhefe und, das Fortschreiten der Gährung durch die Menge der Kohlensäure messend, die aus dem Harn durch Uebersättigung mit Schwefelsäure entwickelt wurde, kam er zu dem Schlusssatz, dass alle diese Stoffe eine Art Ansteckung ausüben, oder die Rolle eines Fermentes für Harnstoff spielen, doch namentlich der weisse schleimige Bodensatz, der sich in den zur Verwahrung des Harns dienenden Gefässen bildet. Bei dessen Gegenwart wird der Harnstoff des frischen Harns in wenig Tagen beinahe vollständig zersetzt. Im täglichen Leben ist das Phänomen allgemein bekannt; in Gefässen, die nicht genügend gereinigt wurden, beginnt der Harn baldigst übel zu riechen, wie man es nur gar zu oft in öffentlichen Pissoiren zu bemerken Gelegenheit hat.

Ich habe Jacquemart's Versuch nach einigen Richtungen hin weiter ausgedehnt. Um die zunehmende Umwandlung des Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak zu messen, habe ich mich der gewöhnlichen Alkalimetrie mit oder ohne vorhergehende Destillation des gebildeten Ammoniaks bedient; ersteres, wenn ein Theil des Ammoniaks durch eine stärkere Säure gebunden war, sonst allgemein ohne Destillation. Ein bestimmtes Volum wurde abgemessen, mit einem bestimmten Volum titrirter Schwefelsäure übersättigt, in offenen Gefässen während mehreren Stunden einer gelinden Wärme ausgesetzt, mit Lakmustinctur gefärbt und schlüsslich mit titrirter Natronlauge neutralisirt. Die Quantität des kohlensauren Ammoniakes berechnet sich aus der die Sättigungscapacität der Natronlauge überschreitenden Menge Schwefelsäure. Wenn der Harn nicht allzu viel braunen Farbstoff enthält, ist diese Methode für einen Jeden, der nur einigermaassen Farbensinn besitzt, vollkommen zuverlässig

Wenn die Alkalescenz bei wiederholter Prüfung nicht mehr zunahm, wurde eine grössere Menge Harn im Wasserbade abgedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, die alkalische Lösung abgedampft und dieser zweite Rückstand mit starker Salpetersäure versetzt. Die schwächere oder stärkere Krystallisation von salpetersaurem Harnstoff zeigte den mehr oder weniger vollständigen Verlauf der Gährung.

Die Schwierigkeit, alle Versuche mit Material von ganz gleicher Beschaffenheit anzustellen, so dass die Resultate unter einander vergleichbar sind, habe ich soweit möglich dadurch beseitigt, dass immer mehrere Versuche gleichzeitig mit derselben Harnmischung mehrerer Ausleerungen angestellt oder auch dadurch, dass dieselben Versuche mehrere Male mit neuem Material vorgenommen wurden.

Ich theile nun diejenigen meiner Versuche über Uringährung mit, welche mir am meisten Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen.

Das erste Ferment wurde aus Anlass von Jacquemart's Beobachtungen von den weissen schleimigen Bekleidungen einer Pissoirrinne genommen. Einige Grm.

davon wurden zu 400—500 C.C. acht Tage alten stark sauren Harns gesetzt; um ihn schneller in Fäulniss zu bringen, wurde er während einer Zeit von 12 Stunden bis 35° und 37° erwärmt. Der Urin fing bald an alkalisch zu werden, aber die Umwandlung des Harnstoffs war nicht vollständig; eben so wenig, nachdem er während der Nacht 15° warm gestanden hatte. Wiederum während 12 Stunden bis zu 40°—44° erwärmt, lieferte der Harn mit Salpetersäure keine Fällung mehr, sondern gab nur eine schwache Gasentwickelung.

Bei eintretender Gährung wurde der Harn trüb, wie gährendes Bier; er wurde immer mehr und mehr mit schwimmenden Pflanzenzellen erfüllt, sehr ähnlich denen von Bierhefe, doch bedeutend kleiner.

Irgend welche Gasentwickelung wurde nicht beobachtet, eher eine schwache Sauerstoffabsorption.

Nach vollendeter Gährung setzten sich die Hefenzellen allmählich zu Boden, wo sich schon vorher eine dicke Lage kohlensauren Kalkes gesammelt hatte.

Der Harn brauste stark mit Säuren, enthielt 0,78 p.C. Ammoniak in Form von 2,20 p.C. kohlensauren Ammoniak und 0,05 Ammoniak, entsprechend 0,14 p.C. kohlensaurem Ammoniak, an die Säuren des Harns gebunden, zusammen 0,83 p.C. Ammoniak oder 1,46 p.C. Harnstoff.

Der Versuch wurde mehrere Male mit neuen Quantitäten Urin von frischer Beschaffenheit bei 20°—22° wiederholt, um in voller Kraft befindliches und nicht zu altes Ferment zu gewinnen.

Am liebsten wäre gut filtrirter Harn als Ferment angewendet worden, doch wenn der Harn nicht während einer längeren Zeit zur Selbstklärung stand, war es unmöglich, ihn völlig klar zu bekommen, entweder folgten die Hefenzellen mit, denn das Filter wurde verstopft, ich musste mich desshalb begnügen, den trüben Harn anzuwenden.

Beim nächsten Versuch galt es den Temperaturgrad zu ermitteln, bei dem die Uringährung am geschwindesten beendet wird.

Einige Tage alter Harn von saurer Reaction wurde mit einem Neuntel beinahe vollkommen gefaulten Urins

(mit 1,75 p.C. kohlensaurem Ammoniak) vermischt. Die ganze Harnquantität, circa 2 Liter, wurde in 8 Portionen getheilt, wovon

Nr. 1	bei einer Temperatur von	5— 7°	C. gehalten wurde.
„ 2	„ „ „ „	12—14°	„ „ „
„ 3	„ „ „ „	20—22°	„ „ „
„ 4	„ „ „ „	32—33°	„ „ „
„ 5	„ „ „ „	42—44°	„ „ „
„ 6	„ „ „ „	52—55°	„ „ „
„ 7	„ „ „ „	62—65°	„ „ „
„ 8	„ „ „ „	75—78°	„ „ „

Die ersten drei Temperaturgrade waren die eines ungeheitzten, eines schwach erwärmten und eines gut erwärmten Zimmers; die übrigen wurden durch Gasflammen mit Bunsen's Regulator hergestellt. Der Harn wurde während der Gährung in wohlverschlossenen Glasflaschen aufbewahrt, sogar so, dass die Proben durch eine feine Röhre, die im Kork angebracht war, genommen werden konnten, ohne den Harn durch Oeffnen des Gefässes einem Ammoniakverluste auszusetzen. Die Alkalescenz wurde geprüft, wie oben erwähnt, und nach p.C. an Ammoniak berechnet. Das Experiment begann 11 Uhr des Morgens. Die nachstehende Tabelle gibt die Stunden an, wo die Alkalescenz geprüft wurde, die Zeit, die seit dem Anfang verflossen und die erreichte Stärke der Alkalescenz.

Stunden.	Gährungsdauer. Stunden.	Alkalescenz von Nr. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
		Erster Tag.							
2 Uhr Nachm.	3	—	—	—	0,13	0,02	0,05	0,10	0,10
½7	7½	—	—	—	0,32	0,19	0,21	0,13	0,01
½11	11½	—	—	0,21	0,64	0,43	0,24	0,17	—
		Folgender Tag.							
2 Uhr Vorm.	15	—	—	—	0,88	0,70	0,21	0,21	—
8 „	21	0,04	0,13	0,43	1,00	0,86	0,32	0,13	0,04
4 Uhr Nachm.	29	—	—	0,67	1,03	0,88	0,33	0,21	0,07
		Dritter Tag.							
8 Uhr Vorm.	45	0,13	0,51	1,03	1,06	0,89	0,33	0,15	—
		Vierter Tag.							
8 Uhr Vorm.	69	—	—	1,00	1,03	—	—	—	—

Procent Ammoniak NH_3.

Da wo ein Strich an Stelle einer Zahl steht, wurde eine Prüfung nicht für nöthig erachtet. Den zweiten Tag, wahrscheinlich zwischen 5 und 6 Uhr Vormittags, waren durch einen Fehler in der Röhrenleitung die Flammen unter 6 und 7 ausgelöscht und die Temperatur um 7 Uhr bei Nr. 6 auf 35° und bei Nr. 7 auf 20° herabgesunken; dagegen war die Temperatur von Nr. 4 bis zu 45° und von Nr. 5 bis zu 75° gestiegen. Nr. 8 war in einem grossen Wasserbad erhalten worden, das während der Nacht bis 60° um 2 Uhr und bis 35° um 8 Uhr Morgens herunter ging.

Die normale Temperatur war um 8 Uhr (den zweiten Tag) wieder hergestellt; um 11 Uhr selbigen Vormittags wurden die Gährungsflaschen 4—8 in ein Wasserbad gebracht und nachher bei ungefähr 35° den ganzen Tag über erhalten; während der darauf folgenden Nacht sank die Temperatur wiederum bis zu 16° um 8 Uhr Vormittags am dritten Tag. Die Temperatur des Laboratoriums war da 10°.

Beim Mischen des frischen Harns mit dem gefaulten wurden alle Nummern gleich trüb, hauptsächlich wegen des ausgefällten kohlensauren Kalkes, welcher sich allmählich am Boden sammelte. Ungeachtet dieser Sedimentation blieben doch mehrere Nummern trüb, und vorzüglich war es der Fall bei Nr. 4 und 5, den Harnportionen, die einer schleunigeren Zersetzung unterlagen. Dagegen klärten sich die über 60° erwärmten Portionen schnell doch mit starker Braunfärbung. Dieses Phänomen zeigte sich besonders deutlich, als Nr. 5 durch den erwähnten Unfall nach vorhergegangener starker Gährung bis zu 75° erwärmt worden war; diese Portion wurde am dunkelsten gefärbt.

Nr. 4 enthielt den zweiten Tag 8 Uhr Vormittags noch eine Spur Harnstoff.

Nr. 8 reagirte beim zweiten Probenehmen ½7 Uhr Nachmittags noch schwach säuerlich.

Bei Besprechung der in obenstehender Tabelle aufgeführten Beobachtungen müssen wir zuerst die Versuchsreihen im Verlauf der ersten 21 Stunden betrachten.

Im Anfang des Versuchs hatten wir Flüssigkeiten von ganz gleicher Beschaffenheit d. h. von schwach basischer Reaction; nach 21 Stunden finden wir Nr. 1 und 8 beinahe unverändert, Nr. 4 dagegen vollständig zersetzt. Nr. 4 am nächsten steht Nr. 5 und wahrscheinlich in noch höherem Grad, wenn diese Nummer nicht durch die zufällige Ueberhitzung gestört worden wäre. Wir können indess mit voller Gewissheit schliessen, dass die für Uringährung passendste Temperatur zwischen 3[illegible]° und 43° C. liege, doch näher der ersteren als der letzteren, ungefähr bei 35°—36° C. Ueber oder unter dieser Temperatur ist die alkalische Uringährung entweder gleich Null oder kann es beinahe werden.

Als die wahrscheinlich beste Temperatur fernerhin (nach Verlauf von 24 Stunden vom Beginn der Gährung gerechnet) den Nr. 4—8 gegeben wurde, so veränderte sich deren Beschaffenheit nicht wesentlich; Nr. 4 hatte beinahe genügend ausgegohren, in den übrigen war das Ferment durch zu hohe Temperatur getödtet worden.

Nr. 3 dagegen erreichte in 45 Stunden die bei Nr. 4 nach 29stündiger Gährung eingetretene Alkalescenz; Nr. 1 und 2 folgten mit schwächerer Intensität.

War nunmehr der für die Gährung günstigste Temperaturgrad ermittelt, so musste auch das beste Ferment zu ergründen gesucht werden; zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt:

Nr. 1. Einige Tage alter Harn von saurer Reaction mit schwacher Trübung, wurde zu einem Neuntel des Volums mit vergohrenem Harn versetzt, der sämmtlichen, bei Gährung eines doppelt so grossen Volums Harn gebildeten Bodensatz enthielt, (von Nr. 3 und 4 Seite 471 nach 69stündiger Gährung).

Nr. 2 erhielt als Ferment eine gleich grosse Menge (100 p.C. gegohrenen Harns, mit den nicht abgesetzten Hefenzellen.

Nr. 3 erhielt $\frac{1}{99}$ desselben Harns.

Nr. 4 erhielt $\frac{1}{9}$.

Nr. 5 erhielt eben so viel als Nr. 4; aber ausserdem 4 p.C. englische Schwefelsäure und wurde dann mit Natronlauge bis zur schwach basischen Reaction übersättigt, wo-

bei das Volumen bis zu 165 p.C. der Harnmischung stieg.

Nr. 6 wurde wie Nr. 4 dargestellt, oder mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauern Reaction durch freiwerdende Kohlensäure übersättigt, wobei das Volumen auf 105 p.C. der Harnmischung gebracht wurde.

Nr. 4 zeigte eine Alkalescenz von 0,08 p.C. Ammoniak.

Nr. 3 bedurfte zur Neutralisation 0,04 p.C. Ammoniak.

Beim Mischen (11 Uhr Vormittags) besassen alle obengenannten Abtheilungen eine Temperatur von 12°, sie wurden dann in ein 20—22° warmes Zimmer gebracht und daselbst während des ganzen Versuches erhalten.

Beigefügte Tabelle giebt Rechenschaft über die Resultate während des Fortschreitens der Gährung.

Stunden.	Gährungsdauer und Stunden.	Alkalescenz von Nr. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
		Erster Tag.					
11 Uhr Nachm.	12	0,88	0,67	—0,03	0,10	0,13	0,003
		Folgender Tag.					
7 Uhr Vorm.	20	0,95	0,95	0,04	0,22	0,08	0,12
4 Uhr Nachm.	29	0,93	0,99	0,07	0,66	0,07	0,04
		Dritter Tag.					
7 Uhr Vorm.	44	0,98	1,02	0,02	0,89	0,08	0,12
5 Uhr Nachm.	54	0,95	0,98	0,007	0,94	0,05	0,017
		Vierter Tag.					
7 Uhr Vorm.	68	1,00	1,02	0,06	0,92	0,29	0,61

(Procent Ammoniak NH_3)

Nr. 1, 2 und 4 wurde durch Zusatz von gegohrenem Harn gefällt, doch blieben sie auch, nachdem sich diese Fällung abgesetzt hatte, etwas trüb und wurden es in derselben Reihenfolge bei weiterer Gährung immermehr.

Nr. 5 erhielt sich mit nur wenig Bodensatz am längsten klar. Nr. 3 und 6 wurden nur langsam trüb.

Die Gährung scheint wenigstens im Anfang mit Sauerstoffabsorption verbunden gewesen zu sein, denn der

Stöpsel war hineingezogen worden und ein brennender Spahn erlöschte in der Luft über den gährendem Urin.

Nach 44 stündiger Gährung war Nr. 1 am meisten trüb, aber begann von oben herein sich zu klären; Nr. 5 war am klarsten, dessen Farbe am meisten complementär zu Lakmusblau.

Die Trübung stieg von Nr. 3 zu 6, 4 und 2, welche Nr. 1 am nächsten stand.

Als Resultat obiger Versuchsreihe ergiebt sich Folgendes:

Die Intensität der Harngährung beruht auf der Menge der Hefenzellen, die grösste Menge davon befand sich in Nr. 1, weniger in Nr. 2, noch weniger in Nr. 4, und am wenigsten in Nr. 3. In gleicher Reihenfolge sehen wir die Alkalescens abnehmen, wobei man doch den Vorsprung, den Nr. 2 vor Nr. 1 hat, beachten muss, denn durch das Mischungsverhältniss musste Nr. 2 vom Anfang beinahe ½ p.C. ammoniakalischer Alkalescenz mehr besitzen und in Wirklichkeit hat demzufolge Nr. 2 nicht so unbedeutend stärker gegohren als Nr. 4 (man sehe die erste Prüfung) denn $0.10 + 0{,}50 = 0{,}60$.

Die Gährung des Harns ist überdiess abhängig von der Reaction desselben, denn Nr. 6 mit gleich viel Ferment als Nr. 4, aber mit schwacher nur von freier Kohlensäure herrührender saurer Reaction, begann erst nach 24 stündigem Stehen zur deutlich alkalischen Gährung überzugehen. Nr. 3 lässt es unentschieden, ob die Gährung in Folge der Reaction oder unzureichenden Menge Ferment verzögert wurde, das letztere ist nach dem Resultate der Probenahme in der 68. Stunde das wahrscheinlichste.

Ferner darf man schliessen, dass starke Mineralsäuren (Nr. 5) die Einwirkung des Fermentes so schwächen, dass es ungeachtet der basischen Reaction erst nach einer Zeit von 68 Stunden eine stärkere Wirkung ausübt. Die Alkalescenz ist in Wirklichkeit etwas grösser, als man sie in der Tabelle gewahrt, weil die Harnmischung zu ⅘ des eigentlichen Volumens verdünnt worden war.

Ehe ich mich zu meinen Versuchen wende, will ich

die Aufmerksamkeit auf die Verminderung der Alkalescenz lenken, welche mehrere Male während der fortschreitenden Zersetzung des Harns zu bemerken ist. Einige geringere Unregelmässigkeiten will ich gern der Unvollkommenheit der analytischen Methode zuschreiben, aber nicht alle. So z. B. ist in der ersten Tabelle (Seite 471) bei der zweiten Prüfung von Nr. 8 der negative Werth von 0,01 aufgeführt. Auch mit Voraussetzung der vollkommenen Neutralität hat doch Nr. 8 mit der Zeit sicher von seiner Alkalescenz verloren. Ich glaube, dass es auf der Eigenschaft des Harns beruht, einer doppelten Gährung zu unterliegen, einer sauren und einer alkalischen, welche bis zu einem gewissen Grad unabhängig von einander sind. Die saure tritt unter den gewöhnlichen Verhältnissen gleich nach der Ausleerung des Harns deutlich ein, die alkalische beginnt wahrscheinlich gleichzeitig, denn saurer Urin, 2 Tage alt, entwickelt mit Lauge bedeutend mehr Ammoniak als der ganz frische; aber die Säuerung ist von Anfang an stärker als die Zunahme der Alkalescenz. Wird dagegen die ammoniakalische Gährung künstlich beschleunigt (Zusatz von Ferment), so kann diese den Säuerungsprocess verdecken, ohne denselben abzubrechen. Es kann also auf diese Art die scheinbar unregelmässige Ab- und Zunahme der Alkalescenz erklärt werden; diese Erklärung weiter zu begründen, hat diessmal nicht in meiner Absicht gelegen.

Auf den so eben mitgetheilten zwei Versuchsreihen, fussend, leitete ich einen neuen Versuch ein zur Beantwortung der Hauptfrage: *„In welcher Zeit wird unter den günstigsten Verhältnissen die alkalische Harngährung beendet?“*

Für diesen Zweck wurden 36 C.C. von Harn Nr. 1 (s. p. 474) mit seinem ganzen während 68 Stunden angesammelten Bodensatz — im ganzen der Bodensatz von circa 1000 C.C. Harn — in 900 C.C. 2 Tage altem Harn von saurer Reaction bei einer Temperatur von 32° um 12 Uhr des Tages gebracht. Folgende Tabelle zeigt die Alkalescenz bei den zugleich angemerkten Zeiten und Temperaturen.

Nummer.	Stunde. Nm. um	Gährung-dauer. Stunde.	Temperatur.	Alkalescenz. (Proc. Ammon. NH_3)
1	$\frac{3}{4}$3	2$\frac{3}{4}$	35°	0,25
2	4	4	37°	0,60
3	$\frac{1}{4}$6	5$\frac{1}{4}$	36°	0,81
4	$\frac{1}{2}$7	6$\frac{1}{2}$	35°	0,90
5	$\frac{3}{4}$8	7$\frac{3}{4}$	38°	0,90
6	9	9	38°	0,85
	Am andern	Tag.	Abgekühlt.	
7	7	19	zu 25°	0,85

200 C.C. dieses gegohrenen Harns wurden verwandt, um zu prüfen, ob sämmtlicher Harnstoff zersetzt worden war. Während des Verkochens von kohlensaurem Ammoniak schäumte der Harn stark wie Seifenwasser und wurde braun, beinahe schwarz gefärbt; eingedunstet zu 100 C.C. reagirte die Flüssigkeit sauer. Der Abdunstungsrückstand im Wasserbade getrocknet, wurde während 24 Stunden bei gelinder Wärme mit absolutem Alkohol extrahirt. Die filtrirte Alkohollösung wurde abgedampft und der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure versetzt, wodurch die firnissartige Masse zum Theil sich löste, zum Theil in büschelförmig vereinigte Krystallblätter sich umwandelte. Nach einer Weile begann eine Gasentwicklung, ohne dass die Menge der Krystalle sich wesentlich zu verringern schien. Die Krystalle wurden von der Lösung getrennt, und durch Umkrystallisiren im vollkommen farblosen Zustand erhalten. Nach der Krystallform, Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und der ausgezeichneten Sublimirbarkeit musste ich sie für Benzoësäure ansprechen, entstanden aus der Hippursäure des Harns.

Vom Harnstoff konnten höchstens unwägbare Mengen unverwandelt geblieben sein, nämlich die, welche die Gasentwicklung durch Salpetersäure in Gegenwart des mitgelösten Kochsalzes veranlassten, abgesehen von dem bei der Verdampfung des Harns zerstörten Harnstoff.

Der vom Alkohol nicht gelöste Rückstand wurde beinahe vollständig von verdünnter Salzsäure gelöst; das Ungelöste gab mit Salpetersäure und Ammoniak keine Reaction auf Harnsäure. Sie hätte wohl mit in den alkalischen

Harn gelöst sein müssen, wenn sie nicht zugleich mit dem Harnstoff zersetzt worden war.

Man darf annehmen, dass der Harnstoff (und auch die Harnsäure) schon bei der 4. Probenahme oder nach 6½ stündiger Gährung die vollständige Umwandlung in kohlensaures Ammoniak erlitten hatte; die Säuerung ging doch weiter.

Diese beschleunigte Harngährung findet sicher oft im menschlichen Körper beim Harnblasenkatarrh statt; sie dürfte eben auch für physiologische Harnuntersuchungen anwendbar sein, besonders, wenn es gilt, die Menge des mit dem Harn entleerten Stickstoffs zu bestimmen. Sowohl Bunsen's, als auch Liebig's Methoden, den Gehalt an Harnstoff zu bestimmen, wenn auch möglicher Weise exacter, fordern doch theils mehr Zeit, theils setzen sie eine grössere analytische Geschicklichkeit voraus, als eine einfache Gährung mit danach folgender alkalimetrischer Ammoniakbestimmung.

Ich füge noch einige wenige Beobachtungen in Bezug auf die so eigenthümliche Umwandlung des Harns bei. Man nennt sie mit allem Recht eine Gährung, weil sie ganz und gar der gewöhnlichen Weingährung mit Ausnahme der hier basischen und dort sauren Reaction gleicht. Diese Harngährung unterscheidet sich von der Fäulniss wohl dadurch, dass die schleim- und eiweissartigen Stoffe in unserm Fall zur Bildung von Ferment verwandt werden. Diese letzteren schwimmen in dem gährenden Harn und setzen sich allmählich ab, sie können also von den schneller zu Boden fallenden mineralischen Niederschlägen gesondert werden. Sie bilden eine grauweisse schleimige Masse, dem Blutkuchen an Consistenz gleichend. Auf dem Filter trocknen sie zu einer der Presshefe ähnlichen Masse ein und verlieren dabei ihr Fermentationsvermögen. Im feuchten Zustand gehen sie in Fäulniss über und erzeugen dann den abscheulichen Gestank unreiner Pissoire. In verfaultem Zustand äussern sie bei weitem nicht mehr die starke Fermentationskraft, wie im frischen Zustand.

Der Geruch von schnell vergohrenem Harn ist mehr rein ammoniakalisch und weniger widerwärtig als der des

gefaulten Harns; der Harn scheint sich nachher wenigstens in verschlossenen Gefässen, auf unbegränzte Zeit, sicher 1½ Jahr, unverändert, zu erhalten. Das Harnferment kann jedenfalls wie die gewöhnliche Presshefe verbessert und zu einem gewissen Maximum der Wirkung gebracht werden. Es wäre interessant, dessen Einwirkung auf leicht zersetzbare Stoffe zu studiren, auf dieselbe Weise wie Bierhefe zur Zerlegung von Glycerin u. s. w. angewendet worden ist.

Durch Kalk oder Gyps verliert der Harn nicht das Vermögen nach geschehener Filtration der Gährung zu unterliegen. Bei einem Versuch gährte Harn mit solchen Zusätzen gleich leicht wie der unvermischte.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen über die Umsetzung des Harnstoffs in einer eigenthümlichen beschleunigten alkalischen Gährung sind weit davon entfernt, alles das erörtert zu haben, was auf diesem Wege gethan werden kann; doch besitzen sie vielleicht die Vollständigkeit, welche die Beantwortung der Seite 468 aufgestellten Frage bezüglich der Möglichkeit, den Stickstoff des Harns in Form von Ammoniak abzuscheiden erheischt.

Ich habe gezeigt, dass fast ganz frischer Harn (2 Tage in einem reinen Glasgefäss bei 10° verwahrt) binnen 7 Stunden die alkalische Gährung durchläuft, wonach das gebildete kohlensaure Ammoniak durch Destillation und durch Vereinigung mit Schwefelsäure gewonnen werden kann, ganz so, wie es überall da geschieht, wo trockne Ammoniaksalze aus dem Ammoniakwasser der Leuchtgasfabriken erzeugt werden. Ich fürchte nicht, dass das im Kleinen beobachtete Schäumen von gegohrenem Harn ein unüberwindliches Hinderniss im Grossen sein sollte. Die Verarbeitung des frischen Harns kann in einem Tag (24 Stunden) vollendet werden, selbst wenn man nach der Destillation die Phosphorsäure mittelst Kalksalzen und Kalk ausfällen will; der Niederschlag dürfte dann abzuseihen oder durch Sedimentation abzuscheiden sein. Die Fabrikation, wenn sie gut geleitet wird, braucht nicht soviel Geruch zu verbreiten, als die Verarbeitung des Gaswassers

und kann desshalb mitten in einem dicht bevölkerten Stadttheil ausgeübt werden.

Hiedurch erreicht man den grossen Vortheil, dass das Zusammenfahren des Harns keine unerschwinglichen Unkosten verursacht. Das weitläufige Stockholm müsste wenigstens in jedem Pastorat eine Harndestillation besitzen. Vielleicht könnte man so den Harn, der täglich von einem durch alle Strassen wandernden Fuhrwerk von den Höfen abgeholt werden müsste, für denselben Preis, als das Ammoniakwasser der Gasfabriken, im Destillationsgebäude geliefert erhalten.

Hätte man von 12,000 Menschen täglich nur 10,000 Kilogrm. Harn mit 1 p.C. Ammoniak zu erwarten, so beliefe sich die Menge des entstehenden schwefelsauren Ammoniaks auf mindestens 400 Kilogrm.

Die Menge des Ammoniakes, die in grossen Städten gewonnen werden könnte, würde überraschend gross sein.

Ich kann hier nicht auf detaillirte Vorschläge zur Einrichtung einer derartigen Fabrik eingehen oder auf die Grösse des nöthigen Anlagecapitals und die Rentabilität. Das ist die Aufgabe eines Technikers.

Nur das will ich zum Schluss erwähnen, dass die Controle über den unverdünnten Zustand des Harns bis zu einem gewissen Grad leicht ausgeübt werden kann.

Meines Wissens gibt es keinen Körper, der zur Erhöhung des spec. Gew. von Harn tauglich wäre: die Beschaffenheit des Harns kann man folglich mit einem Aräometer einigermaassen prüfen und obwohl kein bestimmter Zusammenhang zwischen spec. Gew. und den Gehalt an Harnstoff stattfindet, so ist es doch in der Praxis thunlich, den Producenten die Abholungskosten oder den Preis des Harns nach dem spec. Gew. zu berechnen.

Gibt es auf der andern Seite ein streng aufrecht erhaltenes Verbot gegen Ausgiessen des Harns auf die Strassen, so kennt die Chemie ausser Harn keine Flüssigkeit mit Harnsäure oder Harnstoff, die in den Rinnsteinen wiedergefunden werden könnte.

Eine Uebertretung des Verbotes wäre also leicht nachweisbar.

In einem folgenden Artikel beabsichtige ich einige Versuche über die Verwendung der festen Excremente mitzutheilen.

Anhang.

Ueber die Gährung und Conservation des Kuhharns.

Auf Smedby, einem bei Stockholm gelegenen und dem Baron Åkerhjelm gehörigen Landgute, ist die Einrichtung getroffen, dass die Excremente der Kühe, ohne Zumischung von Streu, während 48 Stunden im Stall bleiben und dann mit Wasser in das Hauptreservoir ausserhalb des Stalles hinausgespült werden, von wo man sie seiner Zeit auf die Wiesen hinauspumpt. Trotzdem dass die Sammelkästen jeden 2. Tag mit Wasser ausgespült wurden und übrigens im Stall die grösste Reinlichkeit herrscht, so machte sich doch mitunter ein sehr durchdringender Ammoniakgeruch bemerkbar.

Diese Erscheinung gab Anlass zu folgenden Versuchen, die von meinem Assistenten Herrn Dr. Eisenstuck ausgeführt worden sind.

A. Ueber die Gährung des Kuhharns.

Zur Beantwortung der Fragen: wie kann der Stickstoff des Kuhharns in Ammoniak übergehen und wie gross kann der Stickstoffsverlust des im Stall verwahrten Harns während zweier Tage sein? bestimmte E. den Ammoniakgehalt einer Harnprobe (Nr. 1) die aus den Sammelkästen kurz nach dem Entleeren derselben genommen war und verglich denselben theils mit demjenigen, der sich bei fortfahrender Gährung derselben Harngrube ergab, theils mit dem Ammoniakgehalt einer Probe Harn (Nr. 2), welcher frisch aufgefangen in Gährung versetzt worden war und während derselben vor Ammoniakverlust geschützt wurde.

Um die Probe Nr. 1 weiter vergähren zu lassen, brachte und hielt man sie auf einer Temperatur von 20°—35°, meist

letzterer; mit Nr. 2 wurde nach Zusatz von $\frac{1}{17}$ Volum Harn Nr. 1 ähnlich verfahren. Wegen der starken Färbung der Harnproben konnte die Titrirung des Ammoniakgehaltes nicht auf gewöhnliche Weise mit unmittelbarem Zusatz von Lakmustinctur stattfinden, sondern wurde nach der von mir früher beschriebenen Methode mit Anwendung eines gesonderten Indicators (s. über Prüfung des Essigs in Liebig und Kopp's Jahresbericht 1856, 752*) vorgenommen. Die alkalische Reaction von Nr. 1 war bei der Ankunft im Laboratorium äquivalent mit 0,114 p.C. Ammoniak, bei einem Gehalt des Harns von 1,4 p.C. Trockensubstanz und 98,6 p.C. Wasser, mit Einschluss des Ammoniaks; die Reaction von Nr. 2 war äusserst schwach, gleich der von 0,005 p.C. Ammoniak, mit Säure vermischt brauste dieser Harn nicht im Geringsten.

Die einzelnen Beobachtungen sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst

Gährungsdauer in Stunden.	Ammoniakgehalt von Nr 1.	von Nr. 2 scheinbar.	dessgl. corrigirt.
0	0,1140	0,0596	0,005
17	0,1377	0,0932	0,085
24	0,1521	0,2276	0,241
38	0,1066	0,2830	0,314
45	0,1010	0,3176	0,358
61½	0,0966	0,3560	0,402
69½		0,3642	0,411
85½		0,3731	0,422
94		0,3419	0,385

(in 100 C.C. Harn.)

Die drei letzten Correctionen für den reinen Harn Nr. 2 sind nach der letztbestimmten Alkalescenz von Nr. 1 aus 0,0966 ausgeführt worden.

Man ersieht aus den Versuchszahlen, dass Nr. 1 fast vollständig bereits im Kuhstall vergohren war und dass Nr. 2 in ungefähr gleicher Zeit die Vergährung durchlief,

---

*) Ein wesentliches a. a. O. nicht erwähntes Moment ist eine langsame Luftdurchsaugung mittelst Aspirator während der Titrirung; statt eines Reagenspapieres kann ein kleines U-röhrchen mit einem Tropfen rother Lakmustinctur dienen. Die Methode kann als *befriedigend* empfohlen werden.

indem sie nach 2½ Tagen mit 0,40 p.C. Ammoniak das Maximum (von 0,422 p.C.) gleichfalls bis auf 0,02 p.C. erreichte. Beiderlei Harn enthielt nach der Gährung nur eine geringe Menge stickstoffhaltiger organischer Substanz, die Hippursäure war in Benzoësäure verwandelt, die Gährungserscheinungen sind dieselben als die beim menschlichen Harn beobachteten, unter ihnen hebe ich besonders die hervor, dass neben der alkalischen Gährung eine Säuerung stattzuhaben scheint, die langsamer verläuft als die erstere und daher schliesslich die Alkalescenz mindert.

In landwirthschaftlicher Beziehung möchte man schliessen, dass frischer Kuhharn, der in ammoniakhaltigen Behältern und geschützt vor Abkühlung alsbald in lebhafte Gährung geräth, nur während zweier Tage nahe zu 75 p.C. seines Stickstoffs verlieren kann, doch da Nr. 1 und 2 nicht völlig vergleichbar sind, wollen wir uns mit der Behauptung begnügen, dass binnen 2 Tagen ein bedeutender Stickstoffverlust stattfinden kann, der in unserem Fall wenigstens wohl 50 p.C., vielleicht aber mehr als 80 p.C. betragen hat.

Wie ist dieser Verlust zu verhüten?

B. *Ueber die Conservirung des Kuhharns.*

Die einfachsten Mittel sind folgende:

1) Die Harnbehälter sind von anhängendem faulen Harn und Harnferment zu reinigen; das letztere vollständig zu entfernen, ist reines Wasser nicht ausreichend, sondern bedarf es einer Ausspülung mit einer starken Säure (Schwefelsäure) oder einer Metallsalzlösung (Eisenvitriol) oder am einfachsten mit Kalkmilch.

2) Der Harn ist schnell abzukühlen und kühl zu halten, was auf Smedby sehr einfach dadurch bewerkstelligt worden ist, dass die Behälter sogleich nach Entfernung der Excremente mit kaltem Wasser mehr oder weniger gefüllt wurden. Ausser durch die Temperaturerniedrigung wirkt das Wasser auch durch seine verdünnende Eigenschaft.

3) Der Harn ist nach der Entleerung sogleich mit Kalk stark alkalisch zu machen, eine Maassregel, die nirgends versäumt werden sollte. Zu Folge dessen, dass der Harn der Grasfresser gewöhnlich eine grössere Menge Alkali enthält, wird er durch Kalkzusatz in eine schwache Kalilauge verwandelt, welche die Bildung von Hefenzellen sicher verhütet. Für den Rindviehharn ist Kalk im Allgemeinen ein besseres Conservationsmittel als für den menschlichen Harn.

4) In gewissen Fällen können auch saure Zusätze, wie sie für den menschlichen Harn empfohlen sind, vortheilhaft sein, nämlich dann, wenn der Harn fast frei von kohlensaurem Kali ist, wie in dem von Smedby erhaltenen.*) Freilich dürfte das nicht oft eintreffen, vielleicht nicht so oft als die saure Reaction der frisch gemolkenen Milch.

Bezüglich der Wirkung der Schwefelsäure auf den Kuhharn von Smedby leitete E. folgende Versuche ein:

Sieben Portionen wurden mit Schwefelsäure versetzt, so dass

Nr.	1	erhielt	$\frac{1}{6}$	p.C.	wasserf.	Schwefelsäure.
„	2	„	$\frac{1}{3}$	„	„	„
„	3	„	$\frac{1}{2}$	„	„	„
„	4	„	1	„	„	„
„	5	„	2	„	„	„
„	6	„	4	„	„	„
„	7	„	6	„	„	„

In allen Portionen schied sich Hippursäure ab; in Nr. 1 machte sich nach 51 Tagen eine schwach alkalische Reaction bemerklich, nachdem schon nach Verlauf eines Monats etwas Schimmel auf der Oberfläche der Lösung sich gebildet hatte. Nr. 2 (und die übrigen in um so höheren Grad) war nach 7 Monaten noch sauer, zeigte noch die anfänglich ausgeschiedenen Hippursäurekrystalle und

*) Die Fütterung bestand für Stück und Tag in
10 ℔ Timotheeheu, mit Klee untermengt,
11 $\frac{1}{4}$ „ Stroh und Spreu,
12 $\frac{4}{5}$ „ Kartoffeln, und
2 $\frac{3}{5}$ „ Rapskuchen.

entwickelte nach Uebersättigung mit Alkali nur wenig Ammoniak.

Stockholm im October 1860.

LIX.

Notizen.

1) *Ueber Melampyrin.*

Diesen Stoff hat Eichler (*Chem. News. Nr.* 8 *p.* 95, 1860) sowohl aus *Melampyrum nemoros.*, als auch aus *Scrophularia nodosa* und *Rhinanthus Cristagalli* ausgezogen Alle drei Pflanzen enthalten Bernsteinsäure und der Verf. meint, dass das Melampyrin an diese gebunden sei.

Zur Darstellung desselben kocht man das Decoct der Blätter von Melampyr. mit Kalkmilch, dampft das Filtrat ein und versetzt es mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Dann scheidet sich das Melampyrin in Krystallen aus.

Diese sind farblose, durchsichtige und geruchlose rhomboidale Prismen von schwach süssem Geschmack, löslich in 25,5 Th. Wasser von $+15^0$ C., sehr leicht löslich in kochendem Wasser, dagegen nur in 1362 Th. Weingeist von 0,835 spec. Gew. In Aceton, Holzgeist, Essigäther und Chloroform lösen sie sich sehr leicht. in Aether, Benzin, Terpentinöl und Steinöl gar nicht.

Sie schmelzen bei 186^0 C. ohne Gewichtsverlust, sind beständig gegen die Einwirkung kochender schwacher Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure, oder letzterer und chromsauren Kalis, werden aber durch siedende Salpetersäure in Oxal- und Schleimsäure zerlegt. Mittelst Schwefel-Salpetersäure erhält man aus ihnen explodirende Nitroverbindungen, die sich durch Schwefelammonium wieder zu Melampyrin reduciren.

Der Verf. betrachtet diese Substanz als eine Zuckerart, ähnlich dem Mannit und von diesem nur durch einen

Mehrgehalt von 1 At. Wasser unterschieden. Das Melampyrin besteht aus $C_{12}H_{15}O_{13}$ und geht mit Oxyden Verbindungen ein, unter denen die in Wasser und verdünntem Alkohol leicht lösliche Barytverbindung, $\dot{B}a_2C_{12}H_{15}O_{11} + 14\dot{H}$, in hexagonalen Prismen krystallisirt. Eben so die analoge Ammoniak-Verbindung.

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet das Melampyrin eine Säure, deren Barytsalz die Zusammensetzung $\dot{B}a_3C_{12}H_{12}O_{10}\dddot{S}_6$ hat und sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löst.

Die Lösungen des Melampyrin sind ohne Wirkung auf das polarisirte Licht und reduciren in alkalischer Lösung weder Kupfer- noch Quecksilbersalze.

---

2) *Analyse von Würfelnickel.*

Das in der dem Ritter von Gersdorff gehörigen Nickelhütte zu Schladming in Obersteiermark dargestellte Würfelnickel ist von P. Weselsky (Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien) analysirt worden.

Zu der Analyse wurden die in den Jahren 1858 und 1859 erzeugten Producte verwendet; sie gaben als Bestandtheile Kupfer, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel, Kieselsäure, Spuren von Mangan und Kohle.

Die mittlere procentische Zusammensetzung fand sich in dem Producte

des Jahres 1858:		des Jahres 1859:	
Kupfer	1,76	Kupfer	1,91
Arsen	0,54	Arsen	0,70
Eisen	1,26	Eisen	1,92
Nickel	88,03	Nickel	86,67
Kobalt	6,15	Kobalt	7,40
Kieselsäure	0,19	Kieselsäure	1,03
	98,73		99,63
Mangan, Kohle und Verlust	1,27	Mangan, Kohle und Verlust	0,37
	100,00		100,00

---

3) *Analyse des Glaserzes aus Freiberg und des Akanthit aus Joachimsthal.*

Weselsky (a. a. O.) fand, dass beide Mineralien in chemischer Hinsicht identisch sind und der Formel AgS entsprechen.

	Gefunden:			
Glaserz aus Freiberg.		Akanthit aus Freiberg.	Akanthit aus Joachimsthal.	Berechnet:
Silber	87,09	86,71	87,4	87,03
Schwefel	12,75	12,70		12,97

---

4) *Nachträgliche Bemerkung zu der Abhandlung über die Ueberchromsäure (dies. Journ. LXXXI p. 401.*

Von Aschoff.

Die Verbindungen des Chroms mit dem Sauerstoff bieten eine vollständige Analogie mit denen des Mangans dar; wenn das basische chromsaure Chromoxyd nach den Versuchen Krüger's in der That für Chromsuperoxyd zu halten ist, ($Cr_2O_3, CrO_3 = 3CrO_2$) so entspricht jeder Oxydationsstufe des Mangans eine Oxydationsstufe des Chroms.

In Betreff der Zerlegung höherer Oxydationsstufen von Metallen durch Wasserstoffsuperoxyd bemerke ich noch, dass die dafür von Weltzien (a. a. O.) gegebene Erklärung, dass nämlich bei Gegenwart von Salzsäure, diese zerlegt werde in Wasserstoff, der an den Sauerstoff des Oxydes tritt, und Chlor, welches dann ans dem Wasserstoffsuperoxyd allen Sauerstoff entwickelt, völlig für die Zerlegung der unterchlorigsauren Salze genügt. Versuche welche ich mit einer Chlorkalklösung auf dieselbe Weise ausführte, wie die obigen, zeigten, dass auf jedes Atom unterchlorigsaure Kalkerde 4 At. Sauerstoff entwickelt wurden, der Vorgang würde also folgender sein:

CaO, ClO und $CaCl$ und $2SO_3 = 2CaO, SO_3$ und $2Cl$ welche 2 - At. Chlor dann aus 2 At. Wasserstoffsuperoxyd

4 At. Sauerstoff entwickeln. Die Zerlegung des Mangansuperoxyds, Bleisuperoxyds und der Uebermangansäure geht übrigens eben so leicht und rasch vor sich, wenn keine Salzsäure, aber irgend eine andere freie Säure, wie Salpetersäure, Essigsäure gegenwärtig ist.

---

5) *Aufgabe.*

Analytische Gewichtsbestimmungen *ohne Anwendung von Gewichten*, mit Maassflüssigkeiten von unbekanntem Titer, der auch nicht untersucht und festgestellt werden darf, auszuführen.

Der erste Einsender der gelungenen Lösung an die Redaction der Ann. d. Chem. und Pharm. in Giessen erhält eine hochgradige in 5tel C.C. getheilte Quetschhahnbürette zum Geschenk. Die Priorität kann nur nach dem Poststempel der Briefaufgabe beurtheilt werden, wesshalb kein Couvert anzuwenden. Die Lösung meinerseits ist in einem versiegelten Brief in Händen des Herrn Dr. Kopp. Andere betr. Zeitschriften werden ersucht, dieser Mittheilung Verbreitung zu geben.

Coblenz, den 19. September 1860.

Dr. Mohr.

Druckfehler.

Bd. LXXVII, p. 301 Z. 10 von unten lies: *nur* für, statt: also für.
„ LXXIX, p. 303 Z. 10 von unten lies: *mit* statt: mittelst.
„ LXXIX, p. 304 Z. 17 von oben lies: *den* Basen statt: der Basen.
„ LXXIX, p. 305 Z. 7 von unten lies: *Valeracetonitril* statt. Valeronitril.
„ LXXIX, p. 483 Z. 6 von unten lies: *möglicher Weise dem Anilin.*
„ LXXIX, p. 490 Z. 4 von unten fehlt: *die Cochenille.*
„ LXXX, p. 356 Z. 9 von oben lies: *zum Chinon oder zum Phenyloxydhydrat.*

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1860.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXXIX—LXXXI.



A.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigung.

p. 495 fehlt: Buckton, G. B, Quecksilber-, Zinn- und Bleiäthyl, LXXIX, 107.

p. 500 fehlt: Frankland, E., organ. Metallverbindungen, LXXIX, 103.

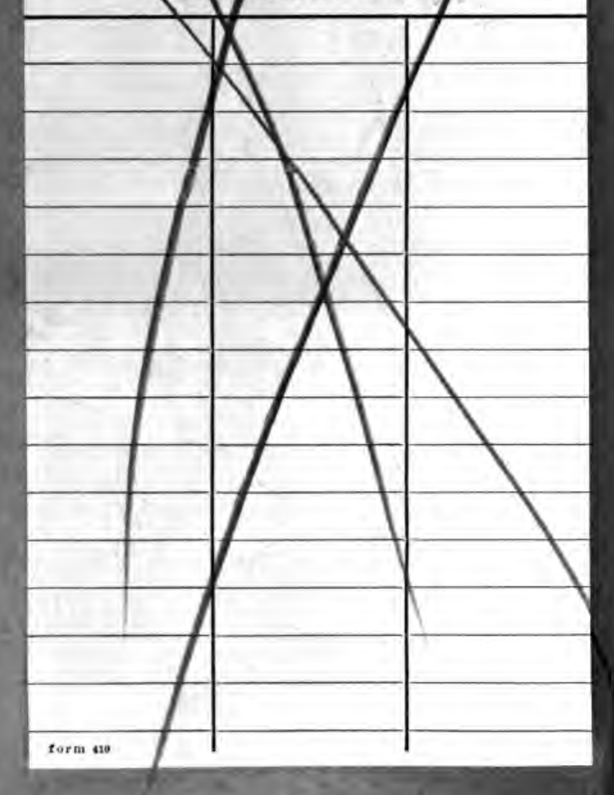
Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.










THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

form 410



